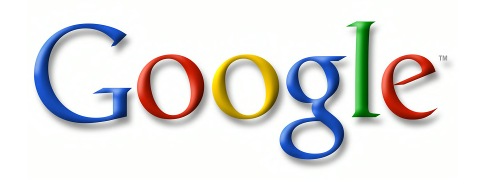
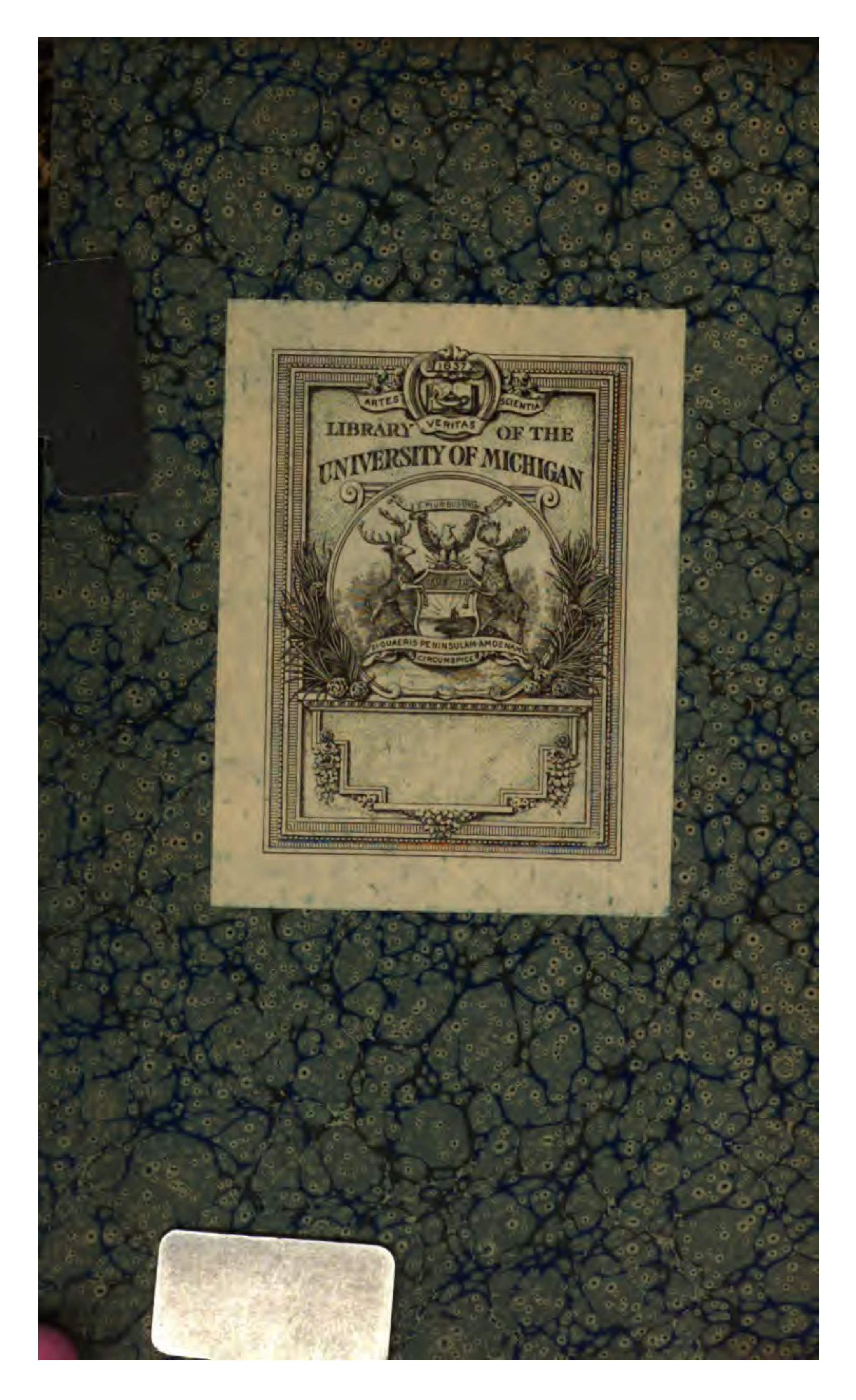
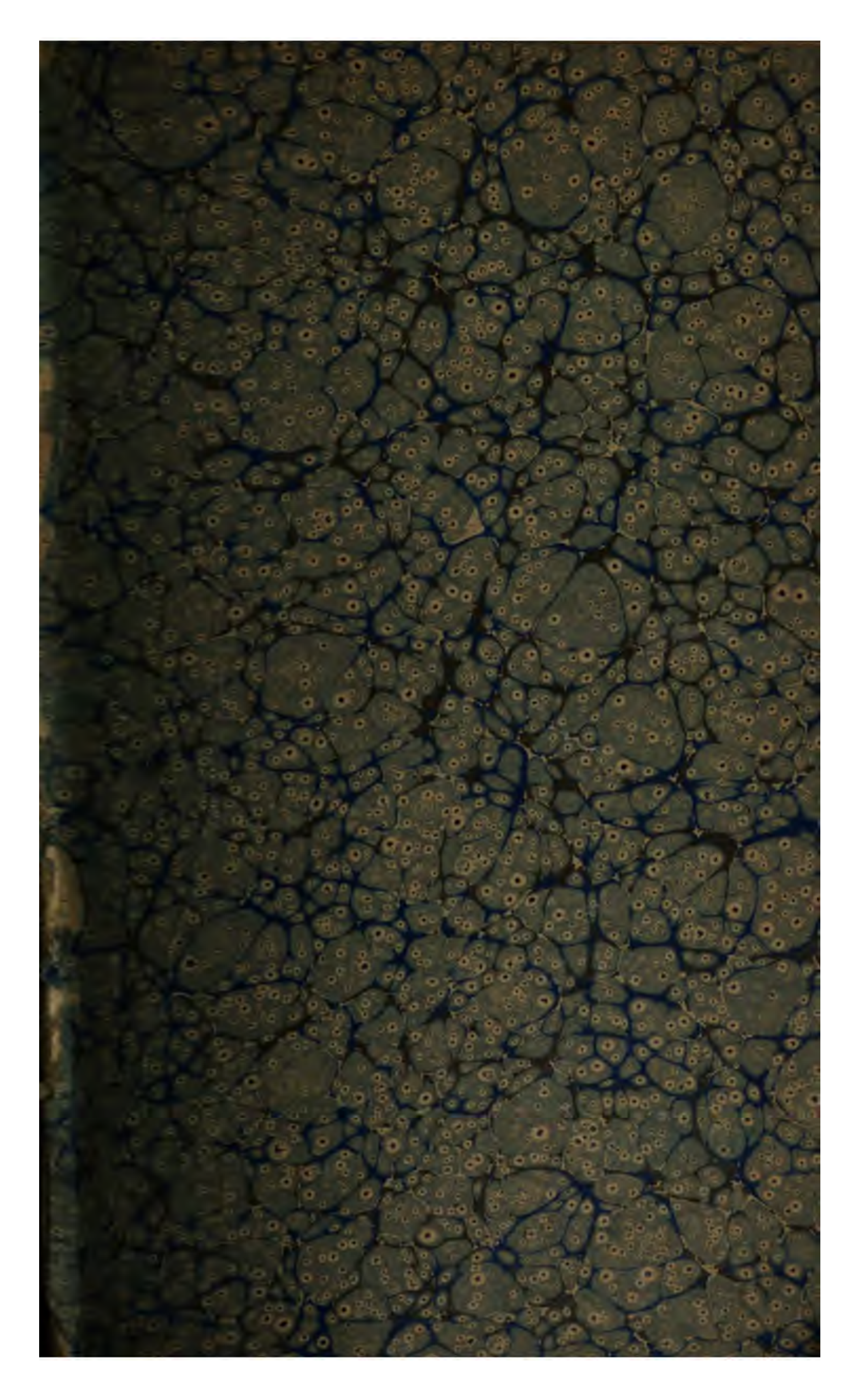



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JOURNAL
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME VINGT-CINQUIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE ARNOUS DE RIVIÈRE
26, rue Racine, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FRÉMY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE, REGNAULD, LEFORT ET PLANCHON,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE,

Par M. le Professeur GUBLER,

UNE REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

Par M. MÉHU,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

GIRARDIN, à Rouen.
MORIN, à Genève.
SOBRERO, à Turin.
BÉCHAMP, à Lille.
REDWOOD, à Londres.
MALAGUTI, à Rennes.
JOHN ELIOT HOWARD (F. R. S.), à Londres.
DE VRY, à La Haye.
CHRISTISON, à Édimbourg.
JACQUEMIN, à Nancy.
DRAGENDORFF, à Dorpat.

Quatrième série.

TOME VINGT-CINQUIÈME.

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE DE PARIS
10, rue Hautefeuille.
1877

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVe SÉRIE. — TOME XXV. — ANNÉE 1877, Ire PARTIE.

Sur les modifications de l'acide élæomargarique, produites par la lumière et par la chaleur; par M. S. Cloez.

J'ai montré que l'huile extraite par la pression de la graine d'*Elæococca vernicia* fournit, par la saponification avec une solution alcoolique de potasse, un sel parfaitement cristallisé, dont on sépare un acide gras solide régulièrement fusible à 48° (1).

Je désigne cet acide sous le nom d'*acide élæomargarique*. L'huile d'*Elæococca* pure en fournit environ 72 p. 100 de son poids; il y existe, en combinaison avec la glycérine, à l'état de triélœomargarine, principe immédiat neutre liquide, ayant la propriété curieuse de se solidifier sous l'influence de la lumière, sans éprouver aucun changement dans sa composition élémentaire, et en conservant son état de neutralité.

L'acide élœomargarique est un homologue supérieur des acides sorbique, linoléique et palmitolique; il se place entre ce dernier et l'acide stéarolique, obtenu artificiellement par l'action de la potasse sur l'acide oléique bromé; sa composition, quand il a été préparé à l'abri de l'air et desséché à 110° dans un courant d'hydrogène sec, est représentée par la formule

(1) Voir ce recueil, t. XXII, p. 360.

$C^{34}H^{30}O^{4}$, ou $C^{17}H^{30}O^{2}$ si l'on emploie la notation atomique. C'est un corps non saturé, rapidement oxydable à l'air, même à la température ordinaire.

Les solutions de l'acide élæomargarique dans l'éther et le sulfure de carbone se conservent indéfiniment dans l'obscurité et à l'abri de l'air. En les exposant à la lumière, l'acide se modifie, mais il reste dissous. En distillant le dissolvant à chaud dans une cornue traversée par un courant d'hydrogène on trouve, comme résidu, l'acide gras transformé, fusible à 71° ; il est mélangé avec une très-faible quantité d'un acide gras liquide, qui se produit à l'état de pureté dans d'autres conditions.

Avec la dissolution alcoolique saturée à froid d'acide élæomargarique, la transformation de cet acide se fait très-rapidement sous l'influence de la lumière; on voit se former de magnifiques cristaux lamelleux, qui finissent par remplir le tube.

Ces cristaux recueillis doivent être pressés rapidement entre plusieurs doubles de papier et soustraits immédiatement à l'action de l'air. Pour avoir le produit absolument pur, il faut le débarrasser des traces d'alcool et d'eau qu'il retient; à cet effet, on le chauffe à 110° dans une cornue tubulée, ou dans un tube à dessiccation traversé par un courant d'hydrogène sec.

Le nouvel acide produit possède la même composition élémentaire que l'acide élœomargarique ; mais il en diffère par des caractères importants, tels que le point de fusion, plus élevé de 23°, et la solubilité beaucoup moindre dans l'alcool froid. Nous désignons cet acide sous le nom d'*acide élæostéarique*. Il se trouve à l'état de glycéride dans l'huile d'*Elæococca* concentrée au soleil, ou par l'action du sulfure de carbone ou de l'acide sulfhydrique.

L'acide élæostéarique paraît être le résultat de la polymérisation de l'acide élœomargarique. Je suis porté à admettre cette manière de voir, mais je ne puis la présenter, toutefois, que comme une hypothèse.

En cherchant à faire la synthèse de l'élœomargarine et de l'élæostéarine par la méthode de M. Berthelot, j'ai été surpris de ne pas obtenir les résultats prévus. Il y a bien combinaison

des corps réagissants, avec élimination d'eau; mais tous les corps gras neutres formés restent liquides, et ils ne donnent plus, par la saponification, les acides solides employés. Les expériences ont été répétées plusieurs fois, à une température comprise entre 175 et 180°, en ayant soin d'opérer à l'abri de l'air, dans des tubes bouchés remplis d'hydrogène, d'azote ou d'acide carbonique.

A la suite de ces essais, j'ai été amené à soumettre les acides élæomargarique et élæostéarique seuls à l'action de la chaleur; les expériences ont été faites, comme les précédentes, dans des tubes fermés contenant de l'hydrogène, de l'azote ou de l'acide carbonique. J'ai pu constater que la transformation des acides gras solides en un produit liquide se fait déjà partiellement à 125°; mais, en élevant la température jusqu'à 175 et 180°, la modification peut être complète après vingt heures de chauffe.

Les acides chauffés dans l'hydrogène ou dans le gaz azote n'absorbent rien, ne dégagent rien; le poids de l'acide liquide est exactement le même que celui de l'acide solide employé; il n'y a pas élimination d'eau comme on aurait pu le supposer, et il ne se forme pas non plus d'hydrocarbure liquide. D'ailleurs, l'analyse élémentaire du produit confirme le fait de la transformation de deux acides solides isomères en un troisième acide liquide, ayant exactement aussi la même composition.

Je donne à cet acide liquide le nom d'*acide élæolique*. C'est le même acide qui existe, mélangé, en petite quantité, à l'acide élæostéarique obtenu par l'action de la lumière sur l'acide élæomargarique; on le trouve également parmi les produits de la saponification de l'huile d'*Elæococca* concrétée au soleil.

En résumé, mes observations sur les modifications de l'acide élæomargarique, produites par la lumière et par la chaleur, expliquent de la manière la plus satisfaisante les propriétés curieuses de l'huile d'*Elæococca*.

Cette huile contient environ 75 p. 100 de son poids d'élæomargarine; le reste est de l'oléine ordinaire. Par la saponification, l'élæomargarine donne de l'acide élæomargarique solide et de la glycérine; l'oléine, de son côté, fournit de l'acide oléique et de la glycérine. La séparation de tous ces produits a été faite.

Dans l'huile concrétée à la lumière, l'élæomargarine liquide se trouve changée en élæostéarine solide, accompagnée d'une petite quantité d'élæoline liquide ; quant à l'oléine ordinaire, elle n'a subi aucun changement.

La saponification donnera les acides élæostéarique, élæolique et oléique, plus de la glycérine.

Enfin, l'huile chauffée pendant longtemps à 180° à l'abri de l'air perd la propriété de se solidifier à la lumière : c'est que l'élæomargarine s'est transformée complétement en élæoline, et, en effet, par la saponification, l'huile ainsi modifiée ne fournit plus d'acide solide, mais elle donne encore de la glycérine et un mélange d'acides gras liquides contenant les acides élæolique et oléique.

De la coloration artificielle des vins et des moyens de reconnaître la fraude; par E. J. Arm. Gautier, professeur agrégé à la Faculté de médecine (1). (Suite.)

§ IV. Réactions propres a caractériser plus particulièrement certaines matières colorantes ajoutées aux vins. — En général, les réactions suivantes devront être répétées avec des vins fortement collés, comme je l'ai indiqué en tête du tableau (Voir t. XXIV, p. 438.)

Vins au bois de Fernambouc ou de Brésil. — Après un collage même très-fort (2 à 3 fois plus d'albumine qu'il n'est indiqué en tête du tableau), ce vin ne se décolore pas. Il prend une teinte jaune fauve qui devient peu à peu d'un beau rouge à l'air. Les réactions par le carbonate de soude (lilas brun), par l'ammoniaque (lilas gris ou marron, par le borax (lilas vineux), par l'alun et le carbonate de soude (laque lilas) sont très-sensibles.

D'après mes expériences, si dans du vin fraudé au bois de Brésil et collé on laisse tremper une floche de soie décreusée préalablement lavée à l'acide tartrique étendu, et qu'après

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIV, p. 366 et 438.

l'avoir laissé séjourner 20 à 24 heures dans le vin, on la retire, la lave et la sèche à 60 ou 70°, la soie se recouvrira d'une couleur lilas nettement marron ou roux, tandis qu'elle restera vineuse ou lilas dans un vin analogue non fraudé. Si l'on trempe alors la soie au fernambouc dans de l'ammoniaque étendue et qu'on la porte un instant à 100°, elle prendra une teinte rousse lilas, tandis que la soie au vin pur passera au gris foncé relevé à peine d'une trace de la couleur primitive. Si l'on remplace l'ammoniaque par l'eau de chaux, la floche au fernambouc passera au gris cendré, et celle au vin pur au roux jaunâtre sale et terne. Si l'on trempe enfin la floche teinte dans de l'acétate d'alumine, puis qu'on porte à l'étuve à 100°, elle conservera sa couleur lilas vineux roux, réaction qui différencie ce vin de celui au campêche, comme nous le verrons.

Le fernambouc et le campêche ne sont pour ainsi dire pas employés dans les pays de grande production.

Vins au campêche. — Si la couleur due au campêche est en excès dans le vin, celui-ci prend par l'ammoniaque une nuance violette.

Le vin fraudé au campêche, traité par une floche de soie, comme il est dit ci-dessus pour le bois de Brésil, se recouvre d'une couleur lilas roux ou marron, que l'ammoniaque étendue change en une teinte lilas violet, rabattu de gris, et qui par l'acétate d'alumine prend une belle couleur violet bleuâtre.

Vins à la cochenille. — La réaction qui consiste à traiter le vin par une solution d'alun à 10 p. 100 est caractéristique (liqueur rose). Le carbonate de soude communique au vin une teinte lilas brun et ne permettrait de la confondre qu'avec le *phytolacca* qui, contrairement à la cochenille, perd entièrement sa couleur vineuse ou rosee par le carbonate de soude (1). Quant au sous-acétate de plomb, il ne

(1) Cette réaction est plus commode que celle indiquée par MM. Wurtz, Balard et Pasteur qui consiste à traiter le vin incriminé par son volume d'eau de baryte, à filtrer, à neutraliser la liqueur par l'acide acétique qui colore en rose le vin fraudé à la cochenille, ou celui qui contient de la fuchsine, puis à ajouter quelques gouttes d'hydrosulfite de soude. La teinte rose due à la cochenille ne disparaît que lentement; celle qui est due à la fuchsine se dissipe aussitôt.

donne le précipité lilas violet ou pourpre qu'indiquent les auteurs, que si la teinte due à la cochenille représente au moins 30 à 40 p. 100 de l'intensité colorante totale du vin.

J'ai observé que si l'on mordance à l'acétate d'alumine une floche de soie décreusée, qu'on la laisse séjourner 20 heures dans le vin collé suspect, qu'on la lave à l'eau et qu'on la sèche à 100°, on obtient dans le cas de la cochenille une couleur violacée vineuse très-analogue à celle que donnerait le même vin. Cette floche ne change pas de teinte par l'acétate de cuivre (exclusion de la fuchsine); mais trempée dans une solution étendue de chlorure de zinc, portée à 100°, puis lavée au carbonate de soude, à l'eau, et enfin séchée, elle prend une couleur pourpre, tandis qu'avec le vin pur elle reste lilas gris terne.

Si la cochenille était en assez grande proportion dans le vin, le spectroscope permettrait d'en déterminer les bandes d'absorption caractéristiques; mais pour 12 p. 100 de l'intensité colorante totale les résultats de l'observation spectrale restent douteux. La cochenille disparaît rapidement du vin en se précipitant dans les lies.

Vins à la fuchsine. — Les diverses couleurs d'aniline sont aujourd'hui tellement employées que, même si l'on a retrouvé dans le vin d'autres matières colorantes comme la *cochenille*, le *phytolacca*, le *sureau*, etc., on devra quand même y rechercher la fuchsine. On débite, en effet, à Rouen, Béziers, Montpellier, Narbonne, etc., et souvent publiquement, des drogues affublées de noms divers (*colorine*, *caramel*, etc.), mélanges destinés à frauder les vins, et compliqués à dessein dans le but de tromper l'expert par la complexité même de leur composition.

Heureusement les couleurs d'aniline sont des plus aisées à découvrir. La réaction (J) du tableau (action de l'ammoniaque, agitation avec l'éther, et production d'une couleur rose ou violet rose par addition d'acide acétique à l'éther en partie évaporé) est très-sensible. Toutefois, pour ne pas laisser échapper même des traces de fuchsine, on doit observer ici que l'addition d'ammoniaque doit être poussée au delà de la quantité qui est nécessaire pour saturer le vin, et qu'il est bon aussi de chauffer légèrement; sans ces précautions le chlorhy-

drate, ou l'arséniate de rosaniline pourrait n'être que très-partiellement décomposé et rester insoluble dans l'éther, comme je m'en suis assuré (1).

Un vin coloré à la fuchsine cède à une floche de soie décreusée sa belle matière colorante rose : la floche trempée dans le vin naturel est plus violacée (réaction peu sensible). L'acide chlorhydrique étendu tend à faire passer au jaune la floche à la fuchsine, au rose vif celle qui correspond au vin pur. J'ai observé que si l'on traite par l'acétate de cuivre étendu, et si l'on sèche à 100° la floche au vin fraudé de fuchsine, elle se teint d'un beau violet rosé foncé, tandis que celle au vin pur prend un ton lilas rabattu de gris cendré.

Dans tous les vins où l'on aura rencontré les couleurs d'aniline, l'expert devra rechercher l'arsenic qui les accompagne dans un grand nombre de cas.

La fuchsine se précipite rapidement dans tous les vins.

Vins au phytolacca. — Cette fraude est moins fréquente qu'elle n'était il y a quelques années. Les colorations rosées ou lilas que le vin donne par le carbonate de soude et le borax dissous dans l'eau et surtout par le bicarbonate de soude, sont très-sensibles. La laque obtenue par l'addition au vin d'alun

(1) Il faut aussi savoir que, d'après Fauré, il existe dans le vin une matière colorante *jaune* soluble dans l'éther, qu'elle colore à peine, mais qui peu à peu à la lumière et à l'air devient rosée, rouge et enfin violette. La recherche de la fuchsine par le procédé ci-dessus doit donc être faite assez rapidement. On doit ajouter enfin que souvent la couleur rose de la fuchsine apparaît même avant l'entière évaporation de l'éther.

Un autre procédé très-commode de rechercher la fuchsine consiste à précipiter le vin par le sous-acétate de plomb en faible excès, à filtrer et agiter le filtratum avec un peu d'alcool amylique qui se charge entièrement de la matière colorante rose de la liqueur s'il y a de la fuchsine.

Enfin M. Yvon a proposé de séparer cette substance en agitant le vin avec du noir animal, filtrant, lavant à l'eau, et enfin épuisant le charbon par l'alcool. Celui-ci redissout en effet le rouge d'aniline retenu par le charbon. Sur un vin du commerce que j'avais analysé et qui contenait une forte proportion de fuchsine, je me suis assuré que 1 gramme de noir animal enlève *complétement* cette substance colorante à 10 grammes de vin.

Beaucoup d'autres substances colorantes sont enlevées de même par le charbon ; aussi n'est-on pas certain de les retrouver dans la liqueur dont on a séparé la fuchsine par le noir animal.

et de carbonate de soude, ne prend un ton violacé que si l'intensité colorante due au phytolacca est supérieure à 25 p. 100 de l'intensité colorante totale du vin.

D'après M. Duclaux (1), si l'on fait agir l'hydrogène naissant sur un vin fraudé au phytolacca, celui-ci se décolore assez rapidement, la facile réduction de la matière étrangère entraînant la décoloration du vin. J'ai réussi, en effet, à décolorer ainsi, en moins de vingt-quatre heures, des vins devant au phytolacca de 12 à 25 p. 100 de leur intensité colorante. Je les étends d'eau jusqu'à ce qu'ils présentent une teinte rose, j'ajoute à 1 centimètre cube 1 gramme environ de grenaille de zinc et une demi-goutte d'acide chlorhydrique étendu. Mais je dois ajouter que, plus lentement il est vrai, le vin pur ou même additionné de fuchsine ou de cochenille se décolore lui-même par cet essai qu'on ne saurait donner comme permettant de caractériser le phytolacca.

(*La fin prochainement.*)

Sur un procédé de recherche de la fuchsine dans le vin;
par M. FORDOS.

Ayant eu l'occasion, dans ces derniers temps, d'examiner différents échantillons de vin dans le but d'y rechercher de la fuchsine, j'ai été conduit à employer un procédé d'analyse qui me paraît supérieur à tous ceux qui ont été publiés jusqu'à présent, tant par la facilité et la rapidité de son exécution que par la netteté des résultats qu'il fournit.

Voici comment j'opère :

Je prends 10 centimètres cubes de vin, que j'agite vivement, pendant quelques secondes, avec 10 gouttes ou 1 centimètre cube d'ammoniaque pure, dans un tube à essai. J'ajoute au mélange 10 centimètres cubes de chloroforme, et, pour bien mêler ce dernier avec le vin ammoniacal, je renverse le tube plusieurs fois sur lui-même, sans agiter, afin d'éviter d'émulsionner le chloroforme, ce qui retarderait sa séparation;

(1) Duclaux, *Compt. rend. Acad. sciences*. t. LXXVIII, p. 1160.

je verse le tout dans un entonnoir de verre à robinet. Lorsque le chloroforme a gagné le fond de l'entonnoir, j'ouvre le robinet et je recueille le chloroforme dans une capsule de porcelaine, que je place sur un bain de sable; je mets dans le chloroforme un petit morceau d'étoffe de soie blanche, et je chauffe; à mesure que le chloroforme se volatilise, la fuchsine apparaît (si le vin en contient) et colore la soie en rose. Vers la fin de l'opération, j'ajoute un peu d'eau, et je continue à chauffer; j'arrive ainsi à fixer toute la matière colorante sur l'étoffe de soie; celle-ci prend une coloration rose plus ou moins foncée, suivant que le vin renferme plus ou moins de fuchsine. Lorsque l'on expérimente avec du vin pur, la soie ne se colore pas en rose.

On peut s'assurer que la coloration est bien due à la fuchsine; il suffit, pour cela, de mettre le morceau de soie dans un peu d'ammoniaque; la coloration rose ne tarde pas à disparaître, et elle reparaît si l'on chauffe pour chasser l'ammoniaque.

Le procédé d'analyse que je viens de décrire permet de déceler dans les vins une quantité très-petite de fuchsine, $\frac{1}{10}$ de milligramme par litre; on pourrait même arriver à en découvrir une quantité presque infinitésimale, en concentrant le vin avant de le soumettre à l'analyse, et en fixant la fuchsine sur un très-petit morceau d'étoffe.

Le même procédé pourra servir, je crois, à doser approximativement la fuchsine dans les vins, en tirant parti des différentes teintes roses que l'on obtient avec des doses variables de cette matière colorante.

On pourrait opérer de la manière suivante :

On formerait une échelle chromatique, en opérant sur des vins fuchsinés d'une composition connue, avec des morceaux de soie de même dimension et pris sur la même pièce d'étoffe, et l'on se servirait de morceaux de soie pareils dans l'analyse des vins fuchsinés : il ne resterait plus qu'à comparer la teinte rose obtenue aux teintes de l'échelle chromatique, pour connaître la quantité de fuchsine.

C'est là une étude que je me propose de faire; car il me paraît très-utile, au point de vue hygiénique comme au point de

vue judiciaire, de connaître la quantité de fuchsine contenue dans les vins colorés par cette substance.

Deuxième note sur la recherche de la fuchsine dans les vins; par M. Fordos (1).

Le procédé, pour rechercher la fuchsine dans les vins, que j'ai présenté à l'Académie, dans la séance du 20 novembre, et que je viens de décrire, conduit, en suivant la marche que j'ai indiquée, à déceler des traces de cette matière colorante ; il est d'une exécution rapide, mais il exige l'emploi de vases et ustensiles qui ne permettraient pas de l'appliquer facilement chez les détenteurs de vins fuchsinés.

On peut, en y apportant quelques modifications, arriver à un procédé très-rapide et praticable partout. Mais, avant d'exposer ces modifications et pour mieux les faire comprendre, je crois utile de donner les résultats que j'ai obtenus, en étudiant l'action dissolvante du chloroforme sur la fuchsine.

Le chloroforme, privé d'eau, dissout lentement un peu de fuchsine et prend une faible coloration rose violet. Si l'on agite la solution avec de l'eau, celle-ci enlève la matière colorante, et le chloroforme redevient incolore. Si l'on filtre la solution, le chloroforme passe incolore, et la fuchsine se dépose sur le filtre.

Quand on agite du chloroforme avec une solution hydro-alcoolique de fuchsine (alcool 14 p. 100), on obtient une émulsion rouge, et le chloroforme ne se colore pas.

Le chloroforme ne se colore pas davantage quand on l'agite avec du vin fuchsiné (1 centigramme de fuchsine par litre) ; il produit seulement une émulsion rouge violet assez persistante.

Les modifications que j'ai apportées à mon premier procédé constituent deux modes opératoires peu différents, fondés sur l'insolubilité de la fuchsine dans le chloroforme en présence de l'eau.

Premier mode opératoire. — On traite 10 centimètres cubes de vin par 1 centimètre cube d'ammoniaque pure et 10 centimè-

(1) Note présentée à l'Académie des sciences.

tres cubes de chloroforme comme je l'ai indiqué dans ma première note, en ayant bien soin, pour mélanger le chloroforme, de renverser le tube plusieurs fois sur lui-même, et non d'agiter, afin d'éviter de l'émulsionner; on sépare le chloroforme, à l'aide d'un entonnoir à robinet, et on le recueille dans un tube à essai; on ajoute un peu d'eau, de manière qu'il y en ait environ 1 centimètre cube au-dessus du chloroforme; on sature par un excès d'acide acétique pur: la fuchsine reproduite se sépare du chloroforme et le surnage sous forme de solution aqueuse plus ou moins colorée.

Ce mode d'essai peut être exécuté en trois minutes; il permet de constater d'une manière certaine la présence de la fuchsine dans des vins qui n'en contiennent que 1 milligramme par litre et même une quantité moindre.

Deuxième mode opératoire. — On mélange dans un tube à essai le vin, l'ammoniaque et le chloroforme comme précédemment, en ne prenant cependant pour 10 centimètres cubes de vin que 10 gouttes d'ammoniaque et 5 centimètres cubes de chloroforme; lorsque ce dernier a gagné le fond du tube, on y fait tomber un cristal d'acide citrique de moyenne grosseur, du poids de 2 à 3 grammes; l'acide sature l'ammoniaque et reproduit la fuchsine qui se dépose sur le cristal avec sa belle couleur rouge violet; toutefois le dépôt de la fuchsine n'est pas instantané; il se fait même avec une certaine lenteur, mais, au bout de quelques secondes, il commence à se produire, et sa belle couleur suffit pour indiquer la présence de cette matière colorante. On accélère le dépôt de la fuchsine en plongeant le tube dans de l'eau à la température de 40 à 50°.

Il est important de ne pas mettre un excès d'ammoniaque (10 gouttes suffisent); car un excès de ce réactif a pour effet de retarder le dépôt de la fuchsine.

On doit aussi prendre garde de confondre avec la fuchsiue un peu de matière colorante du vin, que le cristal d'acide entraîne quelquefois avec lui, en traversant ce liquide avant d'arriver au chloroforme; la matière colorante du vin se trouve sur les angles du cristal, et ne présente pas la couleur rouge violet de la fuchsine, qui colore l'ensemble du cristal et ne se montre qu'au bout de quelques secondes.

Il ne faudrait pas remplacer l'acide citrique par de l'acide tartrique ; car ce dernier acide donne naissance à du bitartrate d'ammoniaque, qui trouble le chloroforme et masque partiellement le dépôt de la fuchsine.

Par suite des précautions qu'il y a à prendre, ce mode opératoire est moins sûr que le précédent, lorsque les vins ne renferment que très peu de fuchsine.

Les deux modes opératoires que je viens de décrire pourraient être appliqués sur place dans les expertises ; et, comme les quantités de vin, d'ammoniaque et de chloroforme n'ont pas besoin d'être dosées rigoureusement, pour aller plus vite, on prendrait approximativement les quantités indiquées dans chacun des modes opératoires.

Du Silphium Cyrenaïcum du docteur LAVAL (*Thapsia Silphium* de Viviani — *Thapsia garganica* de Linné); par M. HÉRINCQ, *attaché au Muséum d'histoire naturelle de Paris.* (Extrait.) (1)

Qu'est-ce que le Silphium Cyrenaïcum du Dr Laval ? Est-il le *Silphion* (2) des Grecs (Laserpitium des Romains) ? N'est-il pas tout simplement le *thapsia garganica* de l'Algérie, de l'Espagne, de l'Italie, etc., le thapsia des emplâtres révulsifs ? J'ai examiné ces questions avec le plus grand soin, et je pense les avoir résolues de la façon la plus nette et la plus péremptoire.

Les Grecs appelaient *Silphion*, et les Romains *Laserpitium*, une plante qui croissait plus particulièrement dans la Cyrénaïque, et qui donnait, par des incisions faites à la racine et à la tige, un suc gommo-résineux que les Grecs appelaient *Laseros*, et les Latins *Laser*, que l'on employait comme condiment, et auquel on attribuait des propriétés merveilleuses,

(1) *La vérité sur le prétendu Silphion de la Cyrénaïque*, chez Lauwereyns, 2, rue Casimir-Delavigne.

(2) Pour éviter toute confusion, nous écrirons *Silphion* lorsqu'il s'agira de la plante des anciens, et *Silphium* lorsqu'il s'agira de celle des modernes.

comme, par exemple, de rendre la vue, de guérir les plaies venimeuses, de rajeunir, etc.

On donnait à cette plante une origine surnaturelle. Les auteurs grecs ont écrit que, sept ans avant la fondation de Cyrène, qui fut bâtie l'an 143 de Rome, le *Silphion* fut produit tout à coup par une sorte de pluie poisseuse qui tomba en Afrique, aux environs du jardin des Hespérides et de la grande Syrte, et que la vertu productive de cette pluie se fit sentir sur une étendue de quatre mille stades.

Tous les auteurs s'accordent à dire que le *Silphion* devint de plus en plus rare dans la Cyrénaïque, dès le premier siècle de l'ère chrétienne, et qu'il finit par disparaître complétement; mais ils expliquent sa disparition de diverses manières plus ou moins acceptables. Pline raconte que, de son temps, on ne trouva, dans la Cyrénaïque, *qu'un seul pied* de cette plante, et qu'il fut envoyé à l'empereur Néron. Quoi qu'il en soit, disent Mérat et de Lens, le *Silphion* devint inconnu aux générations suivantes, et son image ne se retrouva plus que sur des médailles ou des monnaies qui représentent, d'un côté, les diverses parties de la plante (tige, racine, graines...), et de l'autre, la tête de Jupiter Ammon.

Il était naturel qu'on se demandât à quelle plante, parmi celles qu'on connaît aujourd'hui, il fallait rapporter le *Silphion* des Grecs, ou *Laserpitium* des Romains. De nombreuses recherches ont été faites dans ce but, et plusieurs végétaux qui croissent en Afrique ont été successivement indiqués : le *Thapsia garganica;* le *Ferula tingitana;* le *Laserpitium gummiferum;* le *Ferula asa fœtida;* le *Laserpitium siler*, etc.

En 1817, Della Cella rapporta de la Cyrénaïque plusieurs végétaux, entre autres une ombellifère qu'il supposait être le *Silphion* des anciens. Viviani crut y reconnaître, d'une part, les caractères du Silphion des monnaies, d'autre part, une grande ressemblance avec le Thapsia garganica, et l'appela *Thapsia silphium* (c'est le Silphium Cyrenaïcum du docteur Laval). Mais, ainsi que le font remarquer Mérat et de Lens, la certitude de Viviani et de Della Cella ne pouvait pas être absolue.

La certitude n'était absolue pour personne, puisque quelques

années plus tard, en 1826, la *Société de géographie* instituant un prix pour la description de la Cyrénaïque, exprimait le vœu qu'on recherchât si le *Silphion* se trouvait parmi les plantes du pays.

M. Pacho, qui obtenait ce prix, avait récolté le *Thapsia silphium* de Della Cella et de Viviani (Silphium Cyrenaïcum de Laval), et il était porté à croire que c'était le *Silphion* des anciens; mais il hésitait à se prononcer nettement, parce qu'il avait trouvé sa plante sur les collines septentrionales de la Cyrénaïque, alors que les indications géographiques marquaient sa place bien plus au midi. Ses doutes sont constatés en ces termes par le rapporteur : « Quel scrupule empêche donc notre voyageur, dit-il, de reconnaître définitivement dans son *Laserpitium* le *Silphion* des anciens?... M. Pacho n'a pas osé décider que sa plante fût le *Silphion* des Grecs. Cette modestie, peut-être exagérée, nous a valu de précieuses recherches. »

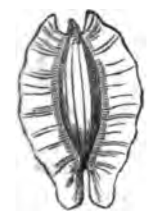
Il y a dix ou douze ans, le Dr Laval, médecin militaire, commençait à parler de son *Silphium* qu'il avait vu en quantité considérable dans la Pentapole Libyque, et qu'il disait être le *Silphion* des anciens. Mais personne ne partageait son sentiment. M. Cosson, de l'Institut, à qui M. Cauvet communiquait la description du Silphium par son ami Laval, y reconnaissait à n'en pas douter, le Thapsia garganica; et dans son rapport au barron Larrey, président du Conseil de santé des armées, le médecin principal Thomas affirmait aussi que la plante en question n'était pas autre chose que le *Thapsia garganica* des botanistes, ou le *bou-nafa* des Arabes (Cauvet, *Nouveaux éléments d'histoire naturelle médicale*).

Malgré ces arrêts si positifs, l'extrait de la plante de Laval était vendu quelque temps après comme spécifique de la phthisie pulmonaire, de la méningite tuberculeuse, etc.; il était désigné sous le nom de *Silphium cyrenaïcum*, et l'on affirmait (non sans provoquer de nombreuses protestations), que la plante cyrénéenne (qu'on ne montrait jamais, du reste), était bien le *Silphion* des Grecs.

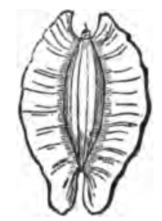
Enfin, il y a trois ans (1873), Laval, alors médecin-major à l'hôpital militaire de Valenciennes, remettait au Jardin

d'acclimatation de Paris (pourquoi pas au Muséum, ou à la Société de botanique, ou à l'École de pharmacie?) des graines qu'il étiquetait *graines de Silphion de la Cyrénaïque*, et demandait à quelle plante on devait les rapporter.

Ces graines furent envoyées au Muséum d'histoire naturelle pour avoir leur nom botanique. Je fus le premier à les examiner, et je vis de suite qu'il s'agissait d'un *Thapsia*, et en les comparant avec les diverses espèces de ce genre que possède notre riche herbier général, je fus convaincu que j'avais sous les yeux les semences du *Thapsia garganica* de Linné, qui croît abondamment en Algérie, en Espagne, en Italie et dans toutes les régions qui bordent, des deux côtés, la Méditerranée. Mon opinion, confirmée plus tard par les hommes les plus compétents, ne parut pas satisfaire Laval, qui vint aussitôt à Paris pour la discuter avec moi; mais je lui démontrai, pièces en mains, que ses graines et celles du *Thapsia garganica* ne présentaient aucun caractère différentiel, qu'elles étaient absolument identiques. Voici, du reste, le dessin de deux graines:



Silphium cyrenaïcum du Dr Laval.

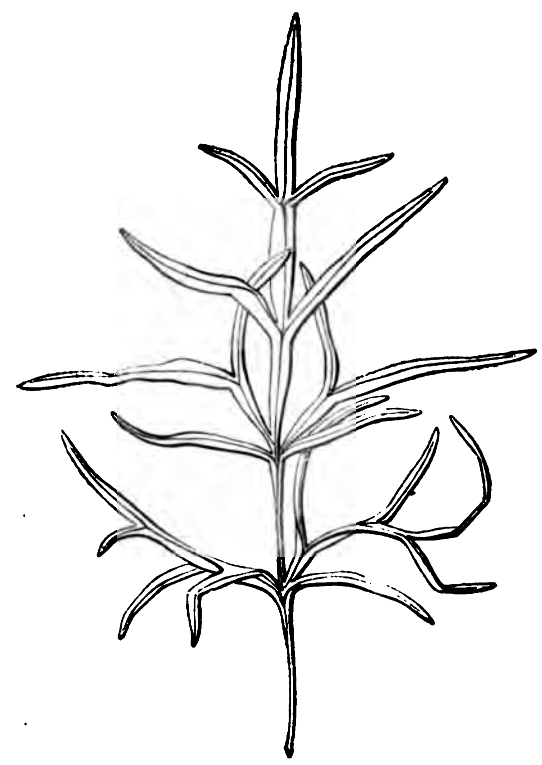


Thapsia garganica.

Laval se tourna alors du côté des *feuilles*. Il répondit que les segments de son *Thapsia* étaient terminées par trois lobes, et qu'il n'en était pas de même pour le *Thapsia garganica*. Mais je lui prouvai par les échantillons de l'herbier du Muséum, qu'il était dans l'erreur.

La description du *Thapsia garganica* (*Silphium cyrenaïcum* de Laval) donnée par Viviani et celle du *Thapsia garganica* donnée par de Candolle, ne laissent aucun doute dans l'esprit du botaniste. L'identité est parfaite. (Voir de Candolle, *Prodromus* et Viviani, *Floræ Libycæ specimen.*) Du reste, je recevais,

peu de temps après, une feuille de Silphium C renaïcum récoltée sous les yeux de Laval par le consul des États-Unis à Tripoli, et en la mettant en regard d'une feuille de Thapsia garganica, je démontrais l'identité des deux plantes par un argument irréfutable, par un argument matériel, comme celui des graines. Voici les deux dessins :



Thapsia garganica, de Blidah. (Fragment de feuilles grandeur naturelle.)

Dans l'impossibilité où il était de soutenir la discussion sur le terrain des *graines* et sur le terrain des *feuilles*, Laval s'appuya alors sur la *racine* qu'il représentait comme fournissant les véritables caractères distinctifs.

« Le *Thapsia garganica*, disait Laval, n'a qu'une racine pivotante, et *quelquefois* bifurquée à son extrémité,

tandis que notre *Thapsia silphium* a des racines grosses et nombreuses; *traçantes*, divergentes, horizontales; de la souche principale naissent quatre à huit rhizomes qui atteignent une longueur de 70 à 80 centimètres, et quand leur extrémité rencontre la surface du sol, elle donne naissance à une nouvelle souche. » Et je répondais : « Ce n'est pas *quelquefois* que la racine du *Thapsia garganica* est bifurquée à son extrémité, c'est *toujours*, à un certain âge; j'en ai reçu de l'Algérie qui ont trois, quatre et jusqu'à neuf bifurcations, toutes très-horizontales. Quant aux quatre ou huit rhizomes de la souche principale qui seraient un signe distinctif du *Silphium cyrenaïcum*, il est bon de noter que



Silphium cyrenaïcum du Dr Laval. (Fragment de feuille grandeur naturelle.)

ce caractère appartient à toutes les ombellifères vivaces, moins la longueur; aucun botaniste n'a jamais admis ces

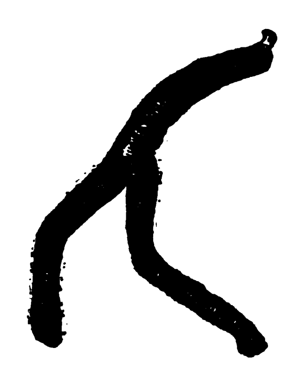
racines *traçantes*, longues de 80 centimètres, qui donneraient naissance à de nouvelles souches lorsque leur extrémité rencontre la surface du sol. »

Les prôneurs du Silphium avaient un moyen bien simple de confondre leurs contradicteurs, c'était de montrer les *feuilles*, les *tiges*, les *racines* de leur plante; mais Laval avait perdu au chemin de fer les caisses qui contenaient ces échantillons.

L'année suivante (1874), Laval faisait une nouvelle excursion en Cyrénaïque. Il succombait au Merdj, à vingt lieues de Benghasi, où il était allé donner ses soins aux malades atteints de la peste; son compagnon de voyage rentrait en France avec une cargaison de la plante. Mais, cette fois encore, on ne montrait ni une feuille entière, ni une tige, ni une racine. La polémique reprenait avec plus d'ardeur; les affirmations et les dénégations se succédaient sans interruption. Il était bon, il était urgent, que la lumière se fît sur cette question qui intéressait à la fois la science, la probité professionnelle et la santé publique. Dans une réunion de la *Société botanique de France* (14 décembre 1874), un ami de Laval, le Dr Cauvet, aujourd'hui pharmacien principal de l'armée, avait exprimé le vœu qu'un nouveau voyage en Cyrénaïque fût entrepris par un homme compétent, et que tous les doutes fussent dissipés sans retour.

Cet appel fut entendu. Quelques mois après, M. Jules Daveau, chef de la section des graines au Muséum de Paris et membre de la Société botanique de France, partait pour la Pentapole Libyque, et, à son retour, il rapportait, avec un grand nombre de plantes diverses, des échantillons complets de *tiges*, de *graines*, de *feuilles*, de *racines* de *Silphium cyrenaïcum* qu'il déposait au Muséum. On avait désormais sous les yeux des termes de comparaison irrécusables, des arguments matériels.

Pour les *racines*, par exemple, qu'on disait présenter les véritables caractères distinctifs, il était facile de constater qu'elles étaient absolument semblables à celles du thapsia garganica, comme cela avait été établi pour les *graines* et aussi pour les *feuilles*.



Silphium cyrenaïcum : racine bifurquée.



Thapsia garganica : racine bifurquée.



Silphium cyrenaïcum : vieille souche à racines multiples.



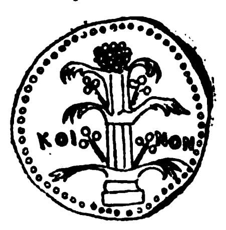
Thapsia garganica : vieille souche à racines multiples.

On savait, à n'en pas douter, que les racines n'étaient pas *traçantes* comme on l'avait prétendu; on savait aussi que les graines n'étaient pas toutes dévorées par un insecte comme l'avait affirmé Laval, etc., etc. Le problème était résolu dans toutes ses parties, et je pouvais conclure ainsi :

« Il est donc acquis définitivement à la science que le *Silphium cyrenaïcum* de Laval n'est pas autre chose que le *Thapsia garganica* de l'Algérie, de l'Espagne, de l'Italie, etc. »

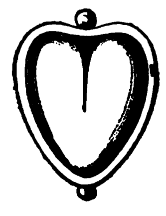
J'ai démontré ensuite que le *Silphium cyrenaïcum* n'est, en aucune façon, le *Silphion* des anciens. Le professeur Ærsted, de

Copenhague, qui a publié sur ce sujet un travail très-étendu (1), après avoir émis l'opinion que le *Silphion* des Grecs n'est pas le *Thapsia silphium* de Viviani (*Silphium cyrenaïcum* de Laval), ni aucune autre espèce d'ombellifère, se range à l'avis de plusieurs auteurs modernes qui sont convaincus que la plante des Grecs n'a jamais été retrouvée. Je partage ce sentiment, mais je n'admets pas qu'on puisse prendre pour terme de comparaison le dessin informe et relativement microscopique des monnaies de Cyrène, et qu'on puisse demander à cette source des raisons concluantes. J'ai dit hautement : 1° que jamais les ombellifères n'ont eu des feuilles opposées connées, comme dans le chardon à foulon (Dipsacus fullonum), ainsi qu'il est indiqué sur les médailles cyrénéennes ;

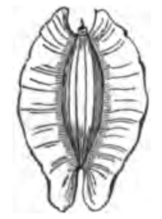


Silphion des Grecs, d'après la figure publiée par Viviani.

2° Que jamais les graines de *Thapsia* n'ont eu la forme d'un *cœur*, comme celles qui sont figurées sur lesdites médailles ;



Fruit du Silphion des anciens.



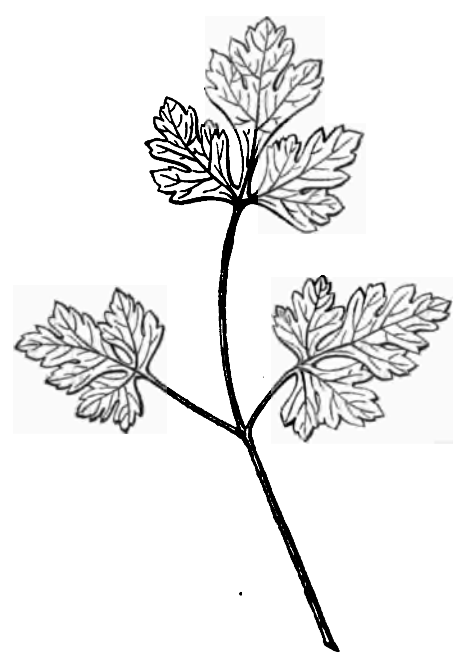
Fruit du Silphium cyrenaïcum de Laval.

3° Enfin, que le dessin des médailles représente tout ce que l'on voudra, excepté une ombellifère.

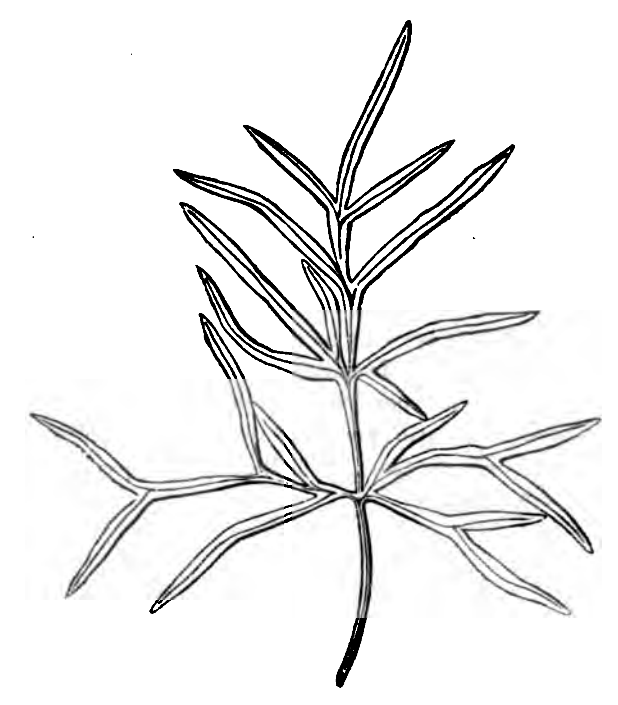
(1) Remarques pour servir à l'interprétation de la plante célèbre, mais aujourd'hui disparue, qui était connue dans l'antiquité sous le nom de Silphion (*Bulletin de l'Académie royale de Danemark*. Copenhague, 1869).

J'ai, d'ailleurs, des arguments tout à fait décisifs pour démontrer que le *Silphium* de Laval n'est pas le *Silphion* des anciens, et je les énumère ainsi dans mon travail :

I. — On lit dans Théophraste : « La tige du Silphion est grande comme celle de la férule, sa feuille est *semblable à celle du persil.* » (Liv. VII, ch. III). D'après Dioscoride, « la graine était large, et les feuilles étaient *semblables à celles du persil.* » (Liv. III, ch. LXXVIII). D'après Pline, « la graine était aplatie comme la feuille, l'écorce de la racine était noire; les feuilles *ressemblaient fort à celles du persil*, et poussaient au printemps. » Or, il suffit de mettre en regard un fragment de feuille de persil, et un fragment de la feuille de silphium récoltée en Cyrénaïque par le consul des États-Unis à Tripoli, en compagnie de Laval, pour être aussitôt convaincu que le *Thapsia silphium* du plateau de Cyrène n'est pas du tout le *Silphion* des anciens.



Fragment d'une feuille de persil.



Fragment d'une feuille de Silphium cyrenaïcum du Dr Laval.

II.— Le suc du *Silphion* était âcre, dit-on. Oui, dans le sens du mot latin *acer*, et du mot grec ακη (aké), aigu, pointe, c'est-à-dire qu'il avait un goût piquant, aigrelet, comme certains fruits ; mais nulle part il n'est question des propriétés irritantes dont parle Laval ; nulle part il n'est question d'un principe vésicant, et encore moins d'un procédé quelconque pour l'en débarrasser et le rendre inoffensif. Au contraire, le suc du *Silphium cyrenaïcum* est composé de deux principes, l'un vésicant, l'autre résolutif, et il est indispensable de lui enlever la propriété vésicante pour pouvoir l'administrer à l'intérieur.

III. — Tous les auteurs anciens s'accordent à dire que les bestiaux engraissaient par l'usage du *Silphion*, et que leur chair devenait meilleure. Or, le *Silphium cyrenaïcum* des modernes est considéré comme un poison pour les animaux. « La paille qu'on

tire de la région où il abonde n'est donnée aux ânes et aux mulets que lorsqu'elle a été examinée avec soin et reconnue exempte de fragments de tiges et de graines de *Silphium cyrenaïcum.* » (Dr Bebond. Lettre à la Société botanique de France, 1875.)

IV. — Le *Silphion* des Grecs (Laserpitium des Romains) était considéré comme un médicament universel, mais il était aussi, et surtout, un condiment très-recherché par les gourmets. Pline dit : « Après les truffes et les champignons, c'est le Laserpitium (le Silphion), qui tient le premier rang. » — Dioscoride raconte qu'on mangeait la *racine* mêlée avec du sel, pour donner une saveur plus agréable aux viandes. — Enfin, on lit dans Théophraste que les *racines* qu'on apportait à Athènes étaient conservées et mises dans des pots avec de la farine, mais qu'elles étaient bonnes également *fraîches*, coupées en tranches et assaisonnées avec du vinaigre.

Or, la plante récoltée par Laval ne pourrait être un condiment, et l'on se garderait bien assurément d'en manger la racine *fraîche* coupée par tranches. Même lorsqu'elle est dépouillée de son principe vésicant, elle ne cesse pas d'être dangereuse, et l'extrait aqueux que contiennent les granules pharmaceutiques demande a être manié avec une grande prudence, d'après le compagnon de voyage de Laval.

« La question du nombre de granules à donner, dit-il, est difficile à résoudre. Le nombre doit être en rapport avec l'intensité de la maladie, la susceptibilité nerveuse du sujet, et sa réceptivité pour le médicament. Tel supportera 10 granules jaunes par jour, pendant des semaines, sans qu'il se manifeste la moindre aggravation médicamenteuse; tel autre ne pourra prendre la moitié de cette dose, sans qu'il survienne des crachements de sang et des étouffements.

« Par tous ces motifs, je dis que le *Silphium cyrenaïcum* n'est pas et ne peut pas être le *Silphion* des anciens. »

Je ne dirai que quelques mots de la question thérapeutique, je ne crois pas aux vertus merveilleuses du *Silphium cyrenaicum;* je n'admets pas qu'il puisse être, comme on l'affirme, une sorte de spécifique de la phthisie pulmonaire, de la phthisie laryngée, de la méningite tuberculeuse, etc. Mais je ne veux

pas m'arrêter sur ce point, laissant aux médecins le soin de résoudre cette partie du problème. Je voulais démontrer que le *Silphium cyrenaïcum* n'était pas le *Silphion* des Grecs, et qu'il était tout simplement le *Thapsia garganica* que tous les pharmaciens ont sous la main en Algérie, en Espagne, en Italie, etc. Ma démonstration est nette et décisive.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur les hydrates du sulfate de cuivre; par M. Magnier de la Source. — Le sulfate de cuivre forme avec l'eau plusieurs hydrates. Outre l'eau de constitution (H^2O), il peut se combiner avec H^2O — $4H^2O$ — $5H^2O$ — $6H^2O$. L'hydrate $CuSO^4, H^2O + 2H^2O$ prend naissance lorsque l'on place des cristaux de vitriol bleu dans l'air sec, à une température de 25-30° environ, suivant l'observation de Berzélius. Chose remarquable ce dernier hydrate présente assez de stabilité pour ne plus se détruire dans le vide sec, tandis que *dans le vide sec et à la même température*, l'hydrate primitif perd ses 4 molécules d'eau de cristallisation ; il en perd 3 à la température de 20° seulement.

L'hydrate $CuSO^4, H^2O + 2H^2O$ est une poudre bleuâtre, amorphe, se combinant à l'eau avec dégagement de chaleur, pour régénérer le sulfate de cuivre cristallisé.

Le travail de M. Magnier de la Source comprend un tableau résumant un grand nombre d'expériences pour déterminer les pertes de poids du sulfate de cuivre à 5 molécules d'eau placé en présence de Ph^2O^5, à la température de 25-30°. Le sulfate de cuivre pulvérisé desséché dans le vide a perdu dans l'espace de 18 jours 28,59 p. 100. La perte du sulfate de cuivre en cristaux desséché dans l'air sec a été de 14,90 p. 100, après 25 jours.

Sur le chlorure margarique et ses dérivés; par M. Villiers. — On sait que parmi les chlorures acides, qui correspondent aux acides gras, on n'a préparé jusqu'ici que les chlo-

rures acétique, butyrique et valérique. L'auteur a pu obtenir le *chlorure margarique* $C^{32}H^{31}ClO^{2}$ et plusieurs dérivés de ce corps. Le chlorure margarique a été préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur le margarate de soude. Le margarate de soude, desséché au bain-marie, pulvérisé et desséché à l'étuve, a été traité par un équivalent de perchlorure de phosphore. La réaction commence à la température ordinaire, et le mélange se liquéfie en dégageant des vapeurs d'oxychlorure de phosphore; sous l'action de la chaleur, la masse se prend ensuite en gelée; on ajoute de temps en temps un peu de benzine bien desséchée, afin de maintenir la masse liquide. On termine la réaction en chauffant doucement le mélange jusqu'à disparition du perchlorure de phosphore et en agitant avec soin. En dissolvant le résidu dans la benzine bouillante et filtrant à chaud, on obtient, après évaporation dans un courant d'acide carbonique sec, un produit solide un peu coloré en brun et qui est le chlorure margarique.

Ce composé fond vers 50°. Il brûle avec une flamme verte et dégage dans l'air humide des vapeurs d'acide chlorhydrique; l'eau le décompose en acide chlorhydrique et acide margarique. Sous l'action de la chaleur il noircit rapidement.

L'auteur a obtenu l'*acide margarique* anhydre $(C^{32}H^{31}O^{3})^{2}$, en traitant le chlorure acide à 150° par le margarate de soude pulvérisé. Chauffé avec 1/2 équivalent de glycérine déshydratée, le chlorure margarique donne de la *chlorhydro-dimargarine*, $C^{6}H^{2}(HCl)(C^{32}H^{32}O^{4})^{2}$. Il se forme en même temps de la monomargarine que l'on sépare au moyen de l'éther. La margarine se dépose en majeure partie sous forme de grains mamelonnés, pendant le refroidissement de l'éther. La chlorhydro-dimargarine fond vers 44°.

Recherches sur la quercite; par M. Prunier. — Dans une note précédente (voir ce recueil, t. XXIV, p. 130), l'auteur a établi que la quercite se transforme en benzine sous l'influence de l'acide iodhydrique. Il se produit en même temps des gouttes huileuses qui sont formées d'un mélange de divers composés. Il a soumis la portion qui passe entre 120 et 180° à l'action de 30 à 40 parties d'acide iodhydrique saturé à zéro,

dans des tubes scellés et chauffés pendant vingt-quatre heures entre 190 et 200°; il a obtenu ainsi un liquide bouillant vers 65°. C'est un hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$. Sa densité de vapeur est de 2,99.

M. Prunier a également séparé du liquide iodé de la quinone $C^{12}H^{4}O^{4}$ à l'état de fines aiguilles d'un jaune prononcé. Ce corps a, en effet, une odeur piquante, est soluble dans l'eau et dans l'éther, fond à 114° et présente la forme cristalline de la quinone.

La quercite, comme l'acide quinique, traitée par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, donne directement de la quinone $C^{12}H^{4}O^{4}$ et de l hydroquinone $C^{12}H^{6}O^{4}$.

En faisant réagir l'acide iodhydrique sur la quercite, on obtient une certaine quantité de phénol reconnaissable à son odeur et à d'autres caractères qui lui sont propres.

Dans une opération conduite avec soin, 16 grammes de quercite traités par environ 1 kilogramme d'acide iodhydrique ont fourni 4^{cc} de benzine, 1 gramme de phénol, 2 grammes de quinone et d'hydroquiuone, 1 gramme d'autres oxyquinones et congénères, 1 gramme de produits iodés volatils, pouvant se transformer en hydrure d'hexylène, et enfin 1 gramme de quercite régénérée. Tous ces corps appartiennent à la série aromatique. La quercite serait donc un composé formant la transition entre la série grasse et la série aromatique.

Sur l'existence de l'asparagine dans les amandes douces; par M. Portes. — L'auteur a opéré sur les amandes fraîches. En traitant 11 kilogrammes de graines par l'alcool à 90°, il a pu extraire environ 30 grammes d'asparagine cristallisée. Avec l'alcool absolu le rendement est plus élevé. La matière cristalline obtenue ainsi est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble au contraire dans l'eau et l'alcool étendu bouillants, l'ammoniaque, les solutions alcalines et acides, insoluble dans l'alcool concentré, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Sa composition est représentée par la formule : $C^{8}H^{8}Az^{2}O^{6} + H^{2}O^{2}$.

Les cristaux, d'une limpidité parfaite, appartiennent au système orthorhombique. Le pouvoir rotatoire de ce produit

dévie vers la gauche le plan de la lumière polarisée. Dans une liqueur nitrique, la déviation passe à droite.

Tous ces faits démontrent donc la présence de l'asparagine dans les amandes douces..

Sur un fer météorique très-riche en nickel trouvé à Santa-Catharina, au Brésil; par MM. Guignet et de Almeida. — Ce minéral est composé de fer 64 p. 100, nickel 36, qui correspondent à très-peu près à la formule Fe^2Ni. Cet alliage naturel de fer et de nickel est d'une pureté remarquable. Il ne contient ni chrome, ni cobalt, ni manganèse, ni cuivre; il n'est mêle d'aucune gangue siliceuse. Sa densité est égale à 7,75, moyenne entre la densité du fer fondu, 7,25, et celle du nickel fondu, 8,575.

Le fer nickelé de Santa-Catharina est plus dur que le fer ordinaire; sa coulenr est blanche, tirant un peu sur le jaune. Il prend un très beau poli et ne s'altère pas à l'air humide.

Réactions chimiques du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran. — L'auteur a continué ses recherches sur le gallium (1); il a reconnu qne l'oxyde de ce métal est plus soluble que l'alumine dans l'ammoniaque. Ainsi, un mélange de chlorure de gallium et d'aluminium ayant été traité à plusieurs reprises par un excès d'ammoniaque, les solutions ammoniacales étaient riches en gallium, tandis que les précipités ne contenaient que de l'alumine.

Le carbonate de soude ne précipite l'indium qu'après le gallium. Les chlorure et sulfate de gallium un peu acides ne sont pas précipités à froid par l'acétate d'ammoniaque légèrement acide, mais les mêmes sels de gallium neutres sont troublés.

Le chlorure de gallium est très soluble et déliquescent. Après avoir été desséché, il attire l'humidité de l'air et se liquéfie; la solution très concentrée est claire, mais elle se trouble par l'eau, il se précipite sans doute un oxychlorure. Une solution légèrement acide de chlorure de gallium, étant

---

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIII, p. 20-230; t. XXIV, p. 35-381.

desséchée à une douce chaleur, abandonne des aiguilles ou des lamelles cristallines qui agissent fortement sur la lumière polarisée. Le sulfate de gallium n'est pas déliquescent.

Le gallium cristallise en octaèdres très-nets, tronqués par la base. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Camphre phéniqué; par M. le Dr Soulez.

La préparation désignée par le Dr Soulez par le nom de camphre phéniqué n'est pas présentée par lui comme une combinaison définie; c'est une simple dissolution de 2gr,50 de camphre dans 1 gramme d'acide phénique. Le liquide ainsi obtenu présente une consistance oléagineuse, une coloration jaune pâle et une odeur affaiblie de camphre sans mélange d'odeur phénique. Le camphre phéniqué est insoluble dans l'eau, dans la glycérine et dans l'alcool, il se dissout en toutes proportions dans les huiles grasses (olives, amandes douces) et s'émulsionne facilement dans l'eau chargée de saponine.

D'après le Dr Soulez, ce camphre phéniqué est très-propre à préserver les plaies contre les diverses causes de fermentation qui, dans les pansements ordinaires, amènent des accidents ou des complications graves. Les mélanges dont il imbibe les pièces des pansements sont composés de la façon suivante :

Camphre phéniqué	10 parties.
Huile d'olive	200 —

On peut employer au même usage le liquide émulsif dont voici la formule :

Campre phéniqué	10 parties.
Infusion de saponaire	200 —

L'infusion de saponaire s'obtient à un degré de concentration convenable en versant 1,000 grammes d'eau bouillante sur 100 grammes de feuilles de saponaire. Mais après diverses ten-

tatives, on a substitué à ces premiers topiques un mélange qui réussit d'une façon beaucoup plus satisfaisante. On prépare une teinture alcoolique de *Quillayia saponaria*, en faisant macérer pendant dix jours 250 grammes d'écorce de panama (*Q. saponaria*) dans 1 litre d'alcool à 90°; cette teinture, mélangée avec son poids de camphre phéniqué, fournit une émulsion concentrée qui, étendue de 10 parties d'eau, est utilisée pour l'imprégnation des pièces de pansement.

(*Bulletin de therapeutique.*)

Solution d'acide salicylique (Traitement du muguet).

Acide salicylique.	1 gramme.
Eau distillée.	250 grammes.
Alcool à 90 c.	Q. S. pour dissoudre l'acide.

Cette solution est appliquée au moyen d'un pinceau sur les muqueuses envahies par l'*oïdium albicans*.

Le même solution injectée dans le rectum au moyen d'un irrigateur a été employée avec succès dans le traitement de la dyssenterie chez de jeunes enfants.

(Dr BERTHOLD, de Dresde.) (*Bulletin de thérapeutique.*)

Solution hypodermique de Bromhydrate de Cicutine.

	gr.
Bromhydrate de cicutine cristallisé.	0,50
Alcool à 90°	1,50
Eau de laurier-cerise.	28,00

1 gramme de solution contient 2 centigrammes de sel; une goutte contient 1 milligramme.

Sirop de Bromhydrate de Cicutine.

Bromhydrate de cicutine cristallisée.	1 gramme.
Sirop de sucre.	999 grammes.

10 grammes contiennent 1 centigramme de sel.

Granules de Bromhydrate de Cicutine.

Bromhydrate de cicutine cristallisé.	2 grammes.
Lactose pulvérisé.	Q. S. pour 1,000 gr.
Sirop de gomme.	

Chaque granule contient 2 milligrammes de sel.

Solution de Bromhydrate de Cicutine (pour ingestion stomacale).

	gr.
Bromhydrate de cicutine cristallisé..........	0,30
Eau de menthe....................	50,00
Eau distillée....................	250,00

Une cuillerée à bouche contient 1 centigramme de sel.

Ces diverses formules sont dues à la collaboration de M. Morrut, pharmacien, qui a obtenu le sel de cicutine, et de M. le Dr Dujardin-Beaumetz, qui s'en est servi pour divers essais physiologiques et thérapeutiques.

(*Bulletin de thérapeutique.*)

J. R.

Sur l'eau de Rabel; par M. G. Fleury.

Ayant eu à ma disposition de l'eau de Rabel préparée depuis quatre années, et qui avait acquis une teinte jaune orangée, je me suis demandé quelle pouvait être sa valeur thérapeutique. Celle-ci est certainement corrélative de la quantité d'acide sulfurique existant à l'état de liberté dans le liquide; c'était donc sa composition qu'il fallait déterminer.

On a saturé un poids connu de la liqueur à l'aide d'une solution titrée de baryte. Le précipité de sulfate de baryte a été recueilli et pesé. Son poids a permis de calculer l'acide sulfurique existant dans l'eau de Rabel, et d'en déduire celui de l'acide sulfovinique qui l'accompagnait. On a trouvé :

	gr.
Acide sulfurique (SO^4H)..........	0,211
Acide sulfovinique..............	0,345
Alcool et eau (par différence)........	1,217
Poids du mélange.............	1,773

Or, la composition initiale du mélange était la suivante :

Acide sulfurique..............	0,443
Alcool à 90°.................	1,330
	1,773

J'admets que l'acide sulfurique employé était rigoureuse-

ment monohydraté, ce qui n'est probablement pas tout à fait exact. Le résultat des dosages ci-dessus nous apprend que les 0,52 de l'acide préexistant sont entrés en combinaison avec l'alcool pour former de l'acide éthylsulfurique. On peut supposer qu'au bout du temps fort long qui a été indiqué plus haut, la liqueur était parvenue à un état d'équilibre stable. Ainsi 0,52 est la limite d'éthérification pour une liqueur qui contient 1 équivalent d'acide (SO^4H) pour 2,7 équivalents d'alcool, en présence d'une quantité d'eau préexistante un peu inférieure à 2 équivalents. On voit que dans ces conditions la limite est fort au-dessous de 0,70, valeur obtenue dans le plus grand nombre des expériences (sur d'autres liquides) de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, et ce fait met bien en relief l'influence de l'eau en excès, placée en antagonisme avec l'alcool.

Il ne paraît point se former d'éther sulfatique dans cette réaction lente : en effet, s'il s'en était produit, l'acidité de la liqueur eût été diminuée de telle sorte que l'acide sulfovinique trouvé, transformé par le calcul en acide sulfurique, n'aurait pas fourni un total égal au poids primitif de ce dernier acide. Or le calcul m'a donné un résultat qui satisfait et au delà à la vérification de mon hypothèse.

La conséquence pratique à déduire des analyses consignées ci-dessus, c'est que l'eau de Rabel perd, avec le temps, une grande partie de son efficacité comme agent de coagulation. On ne doit donc, dans les officines, en préparer que de petites quantités à la fois.

Il y avait quelque intérêt à savoir si l'acide sulfovinique coagule l'albumine. J'ai précipité par la quantité exactement nécessaire d'acide sulfurique une dissolution de sulfovinate de baryte; la liqueur séparée par filtration du sulfate de baryte précipite faiblement une solution d'albumine. Il est de toute évidence que l'acide sulfovinique formé aux dépens d'une certaine quantité d'acide sulfurique doit avoir, en raison de sa constitution chimique, un pouvoir coagulant moindre que son générateur.

Essai analytique de l'hydrate de chloral;
par M. Périer, pharmacien à Rouen.

Le chloral anhydre, $C^4HCl^3O^2$, peut être considéré comme de l'aldéhyde $= C^4H^4O^2$, dont trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par trois équivalents de chlore $C^4\left(\frac{H}{Cl^3}\right)O^2$: de là les noms d'*aldéhyde trichlorée* ou de *chloraldéhyde* qu'on lui donne quelquefois. M. Wurtz, en se fondant sur ce fait que l'hydrogène typique de l'aldéhyde ne peut être enlevé, par le chlore le regarde comme un hydrure de trichloracétyle $= C^4Cl^3O^2,H$. Cependant M. Personne est parvenu, il y a quelques années, à transformer le chloral en aldéhyde par *substitution inverse*, c'est-à-dire en l'exposant à l'action de l'hydrogène naissant qui, se substituant au chlore, régénère l'aldéhyde. Les expériences de cet habile chimiste tendent donc à prouver que le chloral est bien un dérivé de l'aldéhyde : toutefois il est à remarquer que jusqu'à ce jour on n'a pu produire du chloral par l'action directe du chlore sur l'aldéhyde libre. Dans ces conditions des produits assez nombreux, autres que le chloral, prennent naissance.

Le chloral peut s'unir à 10,80 p. 100 d'eau ou 2HO et donner un hydrate qui cristallise parfaitement bien ; c'est cet hydrate qui est employé en médecine comme hypnotique et anesthésique.

L'hydrate de chloral se présente, dans le commerce, sous la forme de masses blanches aplaties, friables, un peu déliquescentes, constituées par une multitude de petits cristaux enchevêtrés, formant tache sur le papier, d'une odeur qui se rapproche assez bien de celle du cantaloup en maturité avec quelque chose de piquant. L'hydrate de chloral est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse doit être parfaitement limpide et n'être nullement impressionnée par une solution d'azotate d'argent, preuve qu'il ne contient pas de composé chloré précipitable, dans ces conditions, par ce réactif. C'est, du reste, une propriété commune à tous les

composés organiques qui renferment du chlore par *substitution* de ne pas précipiter l'azotate d'argent à l'état de chlorure.

Les alcalis caustiques le détruisent entièrement, et c'est là un des points les plus remarquables de son histoire. Cette décomposition comprend deux phases distinctes : c'est d'abord le dédoublement du chloral en chloroforme et en acide formique, puis, par une action subséquente de l'alcali caustique, le chloroforme, qui renferme tout le chlore du chloral, est lui-même transformé en formiate et en chlorure.

L'essai analytique que je propose repose sur la constatation chimique des produits résultant de cette décomposition. Pour le mettre en pratique, on prend un petit ballon de verre à large col, on y introduit 2 grammes d'hydrate de chloral, 3 grammes de soude caustique pure et 30 grammes d'eau distillée, on chauffe doucement. A l'odeur du chloral succède bientôt celle propre au chloroforme; si à ce moment de l'opération, comme il se dégage du chloroforme en vapeurs non encore attaqué par la soude, on suspend dans le col du ballon un papier à filtrer roulé sous la forme d'un cylindre aplati et fortement imbibé d'une solution alcoolique de soude additionnée de quelques gouttes d'aniline pure, on pourra constater *chimiquement* sa présence par suite de la formation, au contact du papier réactif, de l'un de ces singuliers corps, découverts dans ces derniers temps, par MM. Gautier et Hoffmann, et que ces chimistes ont désignés sous le non générique d'*isonitriles*. Ces corps, *isomères* des *nitriles* proprement dits, sont tous doués d'odeurs fortes, très-désagréables, et qui leur sont spéciales. L'*isonitrile* que donne le chloroforme dans les conditions citées plus haut en possède une tellement repoussante qu'on ne saurait l'oublier quand une fois on l'a sentie. Cette réaction est *caractéristique* du chloroforme ainsi que M. Hoffmann l'a constaté le premier; toutefois il ne faut pas perdre de vue que l'iodoforme et le bromoforme donnent également bien ce même phénomène.

Lorsque toute odeur chloroformique a disparu dans le ballon, on transvase le liquide à moitié refroidi dans un verre à pied et on le traite par un léger excès d'une solution d'azotate

d'argent; il se forme un abondant précipité, blanc d'abord, mais qui ne tarde pas à prendre une couleur brun foncé. Ce précipité consiste en un mélange de chlorure d'argent et d'argent réduit; ce dernier provient de l'action réductrice énergique que l'acide formique exerce sur la solution d'argent et qui constitue l'un des caractères les plus importants de cet acide. Le précipité est lavé à plusieurs reprises, par décantation, avec de l'eau distillée, puis pour séparer le chlorure d'argent de l'argent réduit, on le traite par un excès d'ammoniaque caustique qui dissout seulement le chlorure d'argent : on étend de beaucoup d'eau distillée et l'argent réduit se dépose. Le chlorure d'argent peut être régénéré en sursaturant la liqueur qui le contient par un léger excès d'acide azotique; il apparaît alors avec tous les caractères qui lui sont propres. On arrive donc facilement, en procédant ainsi, à constater la présence des produits qui résultent du dédoublement du chloral par les alcalis et à le caractériser suffisamment.

En outre, l'hydrate de chloral distillé avec trois fois son poids d'acide sulfurique concentré doit donner pour produit un liquide tout à fait incolore, transparent, fortement réfringent, d'une odeur vive et pénétrante de chloral anhydre, toujours accompagné d'un peu d'acide chlorhydrique libre ainsi que d'une petite quantité de produits éthyliques chlorés. Le résidu de la cornue ne doit pas être coloré ou n'avoir qu'une légère teinte ambrée; c'est un indice que l'alcool employé à la préparation du chloral était de l'alcool éthylique pur, et une garantie de plus de la pureté du produit.

Si l'on avait affaire à de l'alcoolate de chloral $C^4HCl^3O^2+C^4H^6O^2$ contenant 23,70 p. 100 d'alcool, dont l'aspect lorsqu'il a été comprimé, est assez semblable à celui de l'hydrate, on pourrait le distinguer de celui-ci par le procédé suivant : on prend 4 grammes de produit à essayer, on les fait dissoudre dans 30 grammes d'eau distillée, puis on ajoute à la solution 0.20 d'acide chromique et 1 gramme d'acide sulfurique; on bouche le ballon et on abandonne le mélange à lui-même à la température ordinaire. Au bout d'une heure environ la liqueur, après avoir passé successivement par diverses nuances, finit par acquérir une belle couleur verte

tirant sur le bleu. Cette prompte réduction est due évidemment à l'action de l'alcool existant dans le composé, car l'hydrate de chloral traité de la même façon ne donne rien de semblable si ce n'est au bout d'un temps fort long comparativement; la liqueur, au contraire, conserve la couleur jaune d'une dissolution d'acide chromique.

Il est bien entendu que ce moyen ne peut servir à reconnaître la présence de l'alcool dans tous les cas, par la raison que ce principe immédiat n'est pas le seul qui soit susceptible, en présence de l'acide sulfurique, de ramener à l'état de sel vert de chrome l'acide chromique et les chromates; cette propriété est partagée par un certain nombre de matières organiques hydrocarbonées. Bien que, parmi ces principes, l'alcool soit un de ceux qui produisent le plus promptement cet effet, la réaction dont il s'agit ne peut avoir, dans la majorité des cas, qu'une valeur absolument relative. Cependant elle pourra être mise à profit toutes les fois qu'on aura à déterminer dans un liquide, à l'exclusion d'autres principes, soit la présence, soit l'absence de l'alcool, comme par exemple, dans le cas qui nous occupe.

Dans la préparation de l'alcoolate de chloral, qui s'exécute facilement en mettant en présence des équivalents égaux de chloral anhydre et d'alcool absolu, il est bon de rappeler qu'il faut avoir la précaution de bien refroidir le chloral avant d'y ajouter l'alcool, car la combinaison s'effectue avec un dégagement de chaleur tel que, si l'on opère sur des quantités un peu fortes, le mélange entre en pleine ébullition et l'opération est en partie manquée. En tenant compte de l'observation ci-dessus, la combinaison se fait sans secousse et on obtient au bout de quelques instants une belle cristallisation du produit.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 8 DÉCEMBRE 1876.

Présidence de M. Coulier.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : un numéro du Journal de la Société de pharmacie d'Anvers; six numéros du *Zeitschrift des allgemeinen österreichischen apotheker-vereines;* un numéro du Bulletin de la Société royale; un numéro des Archives de pharmacie; deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro du Moniteur thérapeutique; un numéro de l'Union pharmaceutique; un numéro du Bulletin commercial; un numéro du Journal la pharmacie de Lyon; un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; une Note intitulée : *Recherche toxicologique du sang*, par M. Husson; un Compte rendu de la Société de prévoyance des pharmaciens de l'Est; deux brochures de M. Francisco Calvo y Sebastien de Madrid; une brochure ayant pour titre : *La Vérité sur le prétendu Silphion de la Cyrénaïque*, par F. Herincq.

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de M. Labiche sur les vins fuchsinés; une note de M. Vidau sur les calculs très-rares d'urostéalithe; une lettre de M. Berthelot qui demande à être nommé membre honoraire de la Société. M. Berthelot n'étant pas membre résidant de la Société depuis 25 ans, est nommé associé libre de la Société de pharmacie; une lettre de M. Jeannel qui demande à changer son titre de membre résidant en celui de membre correspondant de la Société; une note de M. Benoît sur la chlorométrie. M. Benoît adresse également une lettre dans laquelle il demande que la Société s'occupe de la vérification des aréomètres. Après une discussion à laquelle prennent part plusieurs membres, la Société décide que M. le Président écrira à la Commission des députés chargée d'examiner une proposition faite à ce sujet, pour lui présenter le vœu émis par la Société que les aréomètres soient, comme les balances, soumis à une vérification.

Madame veuve Gobley, selon le désir de M. Gobley, offre une somme de 3,000 francs à la Société. La Société accepte ce don avec reconnaissance, et charge MM. Bussy et Coulier d'aller présenter à Madame Gobley ses remercîments et l'expression de ses sympathies.

A propos de cet acte généreux de Gobley, M. Dubail fait remarquer que beaucoup de membres auraient été et seraient disposés à faire des legs à la Société de pharmacie, si elle était

reconnue établissement d'utilité publique. Il prie les membres du Bureau de faire les démarches nécessaires pour obtenir de l'État cette reconnaissance. Cette proposition est approuvée à l'unanimité.

M. Stan. Martin offre, pour le musée de l'École de pharmacie, un échantillon de Timbo; cette substance, qui est le *Paullinia pinnata* de Linné et l'*Australis* de Saint-Hilaire, est un poison très-actif.

M. Galippe adresse à la Société des exemplaires de sa thèse et demande à concourir pour le prix des thèses. La séance solennelle de rentrée de la Société devant avoir lieu au mois d'avril, la Société décide que les élèves qui ont soutenu leur thèse pendant l'année scolaire 1875-1876 pourront en faire le dépôt jusqu'au 31 décembre 1876; il en sera de même pour les années qui suivront. Cette décision sera affichée à l'École de pharmacie.

M. Schaeuffèle dépose sur le bureau trois brochures de M. Girardin.

M. Lebaigue présente, de la part de MM. Dusart et Chapoteau, une note sur un nouveau mode de traitement des plantes antiscorbutiques.

M. Yvon entretient la Société d'un travail qu'il a fait sur le sous-nitrate de bismuth cristallisé.

M. Schaeuffèle demande que la Société mette à son ordre du jour l'examen des formules proposées par la Commission des médicaments nouveaux. La Société décide que la discussion aura lieu dans sa prochaine séance.

La Société procède à l'élection d'un vice-président et d'un secrétaire annuel pour 1877. M. Méhu obtient 18 voix; M. Vincent 5; M. Latour 3; M. Lefranc 1, et M. Yvon 1.

M. Méhu ayant obtenu la majorité des suffrages, est nommé vice-président pour l'année 1877.

M. Méhu offre ses remercîments à la Société.

Au scrutin pour l'élection d'un secrétaire annuel, M. Petit obtient 23 voix; M. Delpech 4, et M. Guichard 1.

M. Petit ayant obtenu la majorité des suffrages, est nommé secrétaire pour l'année 1877.

M. Baudrimont, empêché par ses nombreuses occupations,

demande à être remplacé comme archiviste. La Société décide qu'elle procédera à cette élection dans sa prochaine séance.

M. Poggiale communique à la Société un travail fort intéressant de M. Kolbe, professeur de chimie à Leipsick, sur l'état et les progrès de la chimie en France et en Allemagne. (Voir ce recueil, p. 66.) Il communique également les remarques que M. Berthelot a publiées à ce sujet.

La Société confie à une Commission composée de MM. Mialhe et Stan. Martin la vérification des comptes du trésorier.

M. Yvon lit un rapport sur la candidature de M. Plauchud, pharmacien à Forcalquier, au titre de membre correspondant. Dans sa prochaine séance, la Société votera sur les conclusions de ce rapport.

M. le Président met aux voix les conclusions du rapport de M. Latour sur la candidature de M. Vidau. M. Vidau est élu membre résidant.

La séance est levée à quatre heures et demie.

Association française pour l'avancement des sciences. Congrès de Clermont-Ferrand. — *Section de chimie.* — L'Association française pour l'avancement des sciences a tenu cette année à Clermont-Ferrand, du 19 au 26 août, sa cinquième session. Le Congrès n'a pas été inférieur aux réunions de Bordeaux, de Lyon, de Lille et de Nantes, et il a eu en outre la bonne fortune d'inaugurer au sommet du Puy-de-Dôme, là où en 1647 Pascal exécutait ses célèbres expériences sur la pesanteur de l'air, un observatoire appelé désormais à rendre les plus grands services à la météorologie.

Dans un remarquable discours d'ouverture, M. Dumas, président de l'Association, a exposé l'organisation de l'association britannique pour l'avancement des sciences, et il a indiqué la place prépondérante des sciences dans le développement social contemporain.

La section de chimie, présidée par M. *Friedel*, élu l'année dernière, à Nantes, a choisi pour vice-président, M. A. *Béchamp*, et pour secrétaire M. *Silva*.

MM. *Gladstone*, de la Société royale de Londres; *Franchi-*

mont, professeur à l'Université de Leyde ; *Rosensthiel*, chimiste manufacturier de Mulhouse, sont proclamés présidents d'honneur.

Les travaux ont commencé le 19 août, par une communication de M. A. *Béchamp* père, sur la matière albuminoïde du cristallin : ce chimiste montre les différences qui existent entre cette substance et l'albumine du blanc d'œuf, et pour cela il s'appuie sur les différences entre les pouvoirs rotatoires des albumines qui varient du simple au quintuple. A cette occasion, M. A. *Petit* fait observer que le pouvoir rotatoire de l'albumine se modifiant sous l'influence des acides, des bases, des ferments, etc., dans des limites qui varient du simple au double, ce moyen est insuffisant pour la faire admettre comme espèce distincte.

— M. J. *Béchamp* fils entretient ensuite la section sur la réduction de l'acide nitrique et la production de l'alcool sous l'influence de certains microzymas. (V. ce journal, t. XXIV, 1876, p. 288.)

Le même chimiste fait connaître les résultats de ses expériences *sur les propriétés et la composition de l'albumine de certaines urines pathologiques*; il a constaté :

1° Que toutes les urines pathologiques renfermaient une albumine soluble dans l'eau et une albumine insoluble dans ce liquide;

2° Que dans chaque cas pathologique particulier, les matières albuminoïdes séparées différaient entre elles par leurs pouvoirs rotatoires;

3° Enfin, que leurs quantités respectives variaient considérablement d'une urine à une autre.

Les albumines des urines pathologiques n'auraient pas la même composition que les albumines du sang : ainsi, tandis que les albumines des urines renferment 51 p. 100 de carbone et 17 à 18 p. 100 d'azote, les albumines du sang contiennent 53 p. 100 de carbone et 15 à 16 p. 100 d'azote, ce qui amène l'auteur à dire que les albumines des urines pathologiques se rapprochent des produits épidermiques.

— M. R. D. *Silva* signale la transformation de la pinacoline en pinacone hydratée, par l'action de l'oxyde d'argent humide sur une matière cristalline qui se produit quand on fait

passer un courant d'acide iodhydrique sec sur de la pinacoline refroidie à zéro.

— MM. E. *Finot* et A. *Bertrand. Dosage du sulfure de carbone dans les sulfo-carbonates alcalins.* (V. ce journal, t. XXXIV, 1876, p. 298).

— M. V. *Roussel* présente une étude très-intéressante sur la présence du titane et du vanadium dans les laves d'Auvergne. D'après ce chimiste, la richesse en titane et en vanadium de ces roches diminue à mesure qu'on s'éloigne du point d'éruption, et par des analyses chimiques on peut déterminer les âges des coulées.

— M. *Friedel* lit un mémoire de M. Garrigou *sur la composition chimique d'un dépôt formé pnr la source du rocher à Saint-Nectaire*. D'après ce médecin, ce depôt renferme une proportion considérable d'arsenic (6.99 p. 100); de là il croit pouvoir conclure que les eaux de Saint-Nectaire sont bien plus riches en arsenic qu'on ne l'avait pensé jusqu'à ce jour.

Il aurait en outre constaté dans le dépôt la présence du cuivre et du plomb.

— M. A. *Béchamp* père démontre que la gélatine est à l'osséine ce que la fécule soluble est à la fécule insoluble : il passe de l'osséine à la gélatine en traitant cette première substance à la température de 30° par l'acide acétique.

Pour déterminer le pouvoir rotatoire de la gélatine, M. Béchamp fait une solution de la matière, puis après filtration il détermine le pouvoir rotatoire sans s'inquiéter du résidu insoluble qui reste sur le filtre, il évapore ensuite un volume déterminé de cette solution; la combinaison acétique se détruit, la gélatine reste seule après un lavage fait avec soin.

— M. A *Béchamp* fait connaître ensuite les résultats de ses expériences sur la nature et la constitution de la fibrine du sang. Ce chimiste signale dans le sang une substance nouvelle à laquelle il a donné le nom de *fibrinine,* et de plus il indique que la fibrine du sang contient une matière organisée analogue aux microzymas.

— M. A. *Bertrand* décrit un *nouveau moyen de préparation des éthers iodhydrique et bromhydrique*. Pour cela il soumet à la distillation un mélange de bromure de calcium, d'acide sul-

furique et d'alcool : en faisant tomber un filet d'acide sulfovinique sur le bromure de calcium, on produit presque sans discontinuité l'éther bromhydrique.

Ce chimiste a fait encore la remarque qu'un bromure ou un iodure alcalino-terreux pulvérisé, et mélangé avec des cristaux d'acide oxalique, dégage à froid des gaz bromhydrique ou iodhydrique en très-grande abondance, tandis que les iodures alcalins mettent de l'iode en liberté.

— M. *Kessler* entretient la section de l'appareil en platine inventé par MM. Faure et Kessler, fabricants d'acide sulfurique à Clermont-Ferrand, pour la concentration de l'acide sulfurique, appareil bien moins coûteux que l'ancien alambic en platine.

L'alambic est remplacé par une cuvette en platine surmontée d'une cloche en plomb à doubles parois ; entre ces deux parois circule constamment un courant d'eau froide, qui a pour but de la maintenir à basse température ; mais l'acide sulfurique, qui était préparé autrefois au moyen du soufre, l'est généralement par les pyrites (sulfure de fer) ; dans la combustion de ces pyrites il y a de l'oxyde de fer entraîné, par suite formation de sulfate de fer qui se dépose dans la bassine quand l'acide est arrivé au point de concentration voulu ; il en résulte un dépôt qui gêne la marche de l'appareil.

M. Kessler a paré à cet inconvénient en plaçant à la partie inférieure de la cuvette évaporatoire un tube permettant d'introduire un courant d'eau qui dissout le sulfate de fer déposé, et par suite régularise la marche de l'opération.

— M. *Franchimont* communique les premiers résultats d'un travail commencé sous sa direction par un de ses élèves, M. Krusemann. Ce chimiste a chauffé l'aniline en vase clos, à 100° et il en a obtenu de la lévulose, laquelle, sous l'influence de l'hydrogène naissant, s'est convertie en mannite, identique à la mannite de la manne et avec celle qu'on prépare en hydrogénant la glucose.

— Au Congrès de Nantes, M. Schutzenberger fit connaître le résultat de ses expériences sur les matières albuminoïdes, et M. Béchamp réclama la priorité pour certaines idées sur la constitution de ces matières. M. Béchamp étant revenu à la

charge, MM. Wurtz et Schutzenberger lui ont fait observer que l'équation sur laquelle il s'appuyait pour expliquer la transformation de l'albumine en urée était en opposition formelle avec l'expérience.

— M. A. *Béchamp* expose ses recherches sur la cause et la variation du pouvoir rotatoire de la glucose.

— M. A. *Girard* décrit un appareil pour la filtration des matières pâteuses : sucres, miels, mélasses, etc.

Cet appareil se compose d'une sorte de creuset en terre poreuse, à parois épaisses, qu'il noie dans une cloche à douille renversée, après qu'il y a été assis sur un lit de grains de sable, de plomb, etc., suivant les cas. Les bords supérieurs du creuset sont liés aux bords supérieurs de la cloche par une cordelette recouverte de paraffine, et l'ensemble est mis en communication avec une trompe à eau.

— M. A. *Gérardin* communique ses expériences sur les eaux alimentaires. (V. ce journal, t. XXII, 1876, p. 119.)

— M. *Truchot* présente à la section ses études sur les proportions de l'acide carbonique dans l'air : il a trouvé qu'à Clermont, la quantité d'acide carbonique augmente dans l'air les jours de pluie, et que cette quantité est encore plus forte quand il y a de la neige.

Pour M. Truchot, ce phénomène est produit par une diminution de pression atmosphérique ; l'air confiné dans le sol très-riche en acide carbonique, se dégage, et les nombreuses sources d'eaux minérales qui environnent Clermont abandonnent une plus grande quantité de gaz. Il signale en outre une observation de M. Finot, qui pense que la pluie, en pénétrant dans le sol, chasse l'acide carbonique qui y est contenu.

M. Corinwender est arrivé aux mêmes résultats que M. Truchot, et de plus il indique que c'était au printemps que la proportion d'acide carbonique était maximum.

— M. A. *Girard* expose les résultats sommaires d'une étude sur une aroïdée, le *Proteinophallus Rivieri*, dont le phallus, au moment de son inflorescence, répand une odeur repoussante de chair en putréfaction ; il pense que cette odeur est produite par un alcaloïde volatil, peut-être la propylamine ou la tryméthylamine.

— M. *Grolous* rend compte d'une série d'expériences tentées en vue de constater la pondérabilité de l'éther, mais jusqu'à présent ses tentatives ont échoué.

— M. *Finot* donne les résultats de l'analyse des gaz de la grotte de Saint-Mart, à Royat, dont voici la composition : $CO^2 25,38$; $O 18,46$; $Az,56,16$, et qui auraient pour origine l'atmosphère : M. J. Lefort croit au contraire que, conformément à l'opinion de Humboldt, ces gaz, ainsi que les mofettes du Vivarais, sont comme un dernier effort de l'activité volcanique des anciens volcans de l'Auvergne.

— M. A. *Petit* communique les résultats de ses expériences sur l'action de la pepsine et de la pancréatine sur les matières albuminoïdes et le blanc d'œuf, en particulier. D'après lui, la pepsine transformerait le blanc d'œuf en albuminose ayant un pouvoir rotatoire double de celui de l'albumine primitive, et l'action de la pancréatine sur ses liqueurs, aurait pour effet de diminuer de moitié environ le pouvoir rotatoire.

Les produits d'évaporation, après l'action de la pepsine seraient amorphes, tandis qu'après celle de la pancréatine le résidu serait cristallin.

M. Petit pense que les solutions albuminoïdes obtenues sous l'influence de la pepsine et de la pancréatine ne doivent pas être douées des mêmes propriétés au point de vue nutritif.

J. Lefort.

(*La fin prochainement.*)

Le Traité des manipulations physiques de Buignet ; coup d'œil sur l'enseignement de la Physique à l'École de Pharmacie, par J. Regnauld. — La pharmacie française a perdu il y a peu de mois un de ses représentants les plus éminents, H. Buignet, professeur à l'École de pharmacie de Paris. Nous tous, ses collègues, ses amis, avons ressenti une vive douleur à la nouvelle de cette mort qui frappait prématurément un savant dont l'esprit distingué, la douceur et les qualités charmantes faisaient le type exquis du *vir bonus dicendi peritus*. Buignet en mourant nous a légué un livre dans lequel, à défaut de l'ami, on sent revivre le savant et le professeur.

Ce livre, qui nous fournit l'heureuse occasion de rendre un public hommage à la mémoire de notre affectionné collaborateur, est au vrai sens du mot son testament scientifique, la cédule où le maître convaincu et dévoué parle une dernière fois à ses élèves. Commencé au moment où la santé de Buignet ne donnait aucune inquiétude, il a été continué pendant les souffrances de sa longue maladie et terminé d'une main affaiblie, mais vaillante jusque dans les angoisses de l'agonie.

Consacrer un volume entier à la description d'exercices pratiques de physique est une idée nouvelle, qui devait germer et atteindre sa maturité dans l'esprit d'un pharmacien enseignant. La pratique professionnelle de la pharmacie se compose, en effet, d'une série continue de manipulations et, dans le monde entier, le livre par excellence du pharmacien, son Code, ainsi que dit la loi française, est un recueil de recettes, de formules accompagnées pour tout commentaire de la façon de les exécuter. C'est sous l'influence de cette éducation première que Buignet nous semble avoir conçu le plan d'une sorte de *Codex physicus* à l'usage de ses élèves.

L'introduction des méthodes pharmaceutiques dans l'enseignement de la physique est d'autant plus intéressante à noter qu'elle s'accomplit précisément au moment où le rôle des pharmaciens dans le domaine de la chimie tend, non pas à diminuer d'importance, mais à ressentir fortement l'impulsion des savants d'origine physico-mathématique. Les mémoires spéciaux et les traités de chimie publiés depuis une trentaine d'années portent la trace manifeste de cette évolution. Pendant la période antérieure, les chimistes se conformant aux méthodes suivies dans les sciences naturelles décrivent minutieusement les propriétés des corps, s'étendent avec complaisance sur les procédés de préparation des matières connues et des combinaisons nouvelles; au point de vue spécial de la pharmacie, cette branche de la science n'a rien perdu de son importance. Cependant il est facile de constater que graduellement les questions de constitution et d'arrangement moléculaire prenant le premier rang, la chimie est entraînée vers les procédés plus généraux des sciences physiques et mécaniques: l'étude de l'individu cède le pas à celle de l'espèce, du genre, de la série.

Autrefois, un procédé se bornait à une combinaison nouvelle ; aujourd'hui, une méthode fait naître une série de corps dont la genèse est assurée par avance, elle laisse seulement le soin de calculer entre quelles limites est compris le nombre souvent énorme des termes qu'il est loisible d'obtenir. Remarquons encore que c'est par les propriétés les plus générales de la matière que ces séries sont envisagées ; que, dans les composés formès, on s'efforce de déterminer la coordination probable des éléments, de fixer la valeur numérique des chaleurs atomiques, des tensions de vapeurs, du pouvoir réfringent, de chercher l'influence du groupement des atomes et de la condensation de l'éther sur la propagation des ondes lumineuses. De même que la physique par ses progrès gravite vers les sciences mathématiques, la chimie elle-même nous apparaît comme une branche de la physique et l'on pressent que les problèmes de l'avenir seront résolus par les méthodes thermique, électrique et optique. Depuis bien des années déjà, il n'est plus possible de se tenir confiné dans les étroits compartiments des anciennes pharmacopées ; pour étudier la chimie, il convient d'être initié aux principes fondamentaux de la physique et tout chimiste de l'époque actuelle doit être doublé d'un physicien. En résumé, la chimie, cette science basilaire des études pharmaceutiques, présente deux faces et comprend deux enseignements distincts : l'un essentiellement descriptif et soucieux des caractères saillants et du mode d'obtention des corps, dont le véritable domaine est la pharmacie chimique ; l'autre, dont nous venons d'esquisser les principaux traits, et qui, pour être moins pratique, n'en est certes pas moins utile au progrès. La part faite à cette dernière tendance n'a pas toujours été suffisante dans nos établissements d'instruction : en effet, c'est seulement à l'époque où l'École de pharmacie cessant d'être autonome, entre dans le sein de l'Université (1840) qu'elle place la physique expérimentale dans le cadre de son enseignement ; jusqu'à ce moment, le professeur de chimie se bornait à consacrer quelques leçons de son cours à l'exposé de notions élémentaires sur les propriétés générales de la matière, sur les poids spécifiques, les aéromètres et la mesure des températures, c'était à peu près la substance de ce qu'on trouve encore dans toutes les Pharmacopées. Les

grandes découvertes de la fin du 18e siècle, les travaux qui portèrent si haut l'influence de la science française au commencement de celui-ci ne permettaient guère de continuer de tels errements : une chaire de physique fut créée à l'École de pharmacie et, par un rare bonheur, elle fut donnée à un pharmacien éminent, à Soubeiran, que ses travaux personnels autant que ses leçons à la Pharmacie Centrale signalaient à l'attention du public et au choix du Pouvoir. Soubeiran se montra professeur excellent de physique expérimentale : son enseignement clair, correct et substantiel, hanté sur un don d'exposition vraiment exceptionnel, eut pendant toute sa durée un succès inouï parmi les élèves et jeta sur l'École de pharmacie un vif éclat. Il semblait qu'en présence des avantages incontestés que plusieurs générations d'élèves avaient tiré de ce cours si utile par le fond, si remarquable par la forme, il semblait, dis-je, que l'enseignement de la physique fût constitué d'une façon inébranlable. Cependant, lorsque vers 1855 Soubeiran fut appelé à professer à la Faculté de médecine et qu'il dut quitter sa chaire de l'École de pharmacie, l'existence du cours de physique fut quelque temps menacée. Dans les conseils de l'Université, il fut question de renforcer l'instruction professionnelle des élèves, en augmentant dans leurs études l'importance de la matière médicale, de la toxicologie, de la pharmacie et de l'analyse chimique et de les envoyer obligatoirement aux Facultés des sciences pour y compléter leur instruction en chimie générale, en physique, en botanique et en zoologie. Dans ces projets, la chaire de physique fut, on ne sait pourquoi, la plus compromise, elle fut sauvée grâce à une heureuse inspiration du savant Directeur de l'École, M. Bussy, et au zèle de l'agrégé chargé de la mettre à exécution M. E. Robiquet. Faire pour la physique ce qui avait donné d'excellents résultats pour la chimie : à côté de l'enseignement oral instituer des exercices expérimentaux auxquels, je me plais à le déclarer, la pratique de la pharmacie prépare les élèves mieux qu'aucun autre membre du groupe scolaire.

Dès l'origine (1855) ces manipulations ont prospéré, dirigées qu'elles étaient par un savant plein d'ardeur, qui s'était adjoint un constructeur du premier mérite M. Bourbouze, dont

nous avons pu nous-même apprécier la science et la grande habileté lorsque nous avons été chargé de continuer et de développer l'œuvre de M. Bussy et de Robiquet. Cette double succession a été recueillie par Buignet qui, parfaitement convaincu de son haut intérêt, s'est livré avec un dévouement sans borne à la mission laborieuse de guider les premiers pas de nos élèves dans le maniement des appareils de physique. Buignet a fait pour cette branche de la science ce que depuis bien des années notre savant collègue M. Personne réalise avec un succès toujours croissant, pour les exercices d'analyse chimique.

Le programme des manipulations s'est successivement accru sous les trois professeurs qui les ont organisées et, après des débuts assez humbles, il a pris une telle extension qu'une cinquantaine de séances suffisent à peine pour le remplir complétement. L'ouvrage de Buignet coordonne et relie habilement les diverses parties de ce programme; toutes n'ont pas la même importance sous le rapport professionnel, mais elles ne manquent jamais d'intérêt pour le pharmacien et peuvent dans bien des circonstances lui offrir des ressources d'une incontestable utilité. Parmi les exercices de première nécessité, il convient de classer la détermination du poids spécifique des liquides et des solides et les études comparatives sur les méthodes aréométriques. L'auteur a traité ces sujets dans cent cinquante pages de son livre, où se trouve la matière des douze premières manipulations; il a légitimement rattaché à ces questions les problèmes relatifs à la mesure du volume des gaz et aux densités des vapeurs. C'est également dans cette section que Buignet a exposé le procédé ingénieux imaginé par lui pour doser l'acide carbonique dans les eaux gazeuses bicarbonatées et pour connaître le rapport entre l'acide libre et l'acide combiné qu'elles renferment.

Les manipulations qui ont pour base les phénomènes thermiques sont nombreuses et offrent un réel intérêt; elles comprennent des exercices sur la thermométrie, sur la dilation des corps et sur les applications des points de fusion et d'ébullition à l'essai des substances usitées en pharmacie où à leur purification par la méthode des distillations fractionnées. A ces questions, l'auteur a réuni la pratique des appareils œnomé-

triques : l'alambic de Gay-Lussac et de Salleron, le dilatomètre de Silbermann, les ébullioscopes de Brossard Vidal, de Conati et de Maligand. De même, au chapitre des chaleurs de constitution, il a traité de la production artificielle de la glace à l'aide des divers appareils de Carré et de Toselli. Les méthodes hygrométriques ont une telle utilité dans les études de chimie pneumatique et une si grande importance pour l'hygiène et la météorologie qu'elles ont trouvé leur place dans cet ensemble où la connaissance des propriétés générales de la matière n'est pas moins indispensable que l'étude approfondie des lois de la chaleur.

Six manipulations ont pour objet la vérification des principes fondamentaux de l'électrolyse et quelques-unes de leurs applications à l'industrie et à l'analyse chimique. Quant à l'optique et aux propriétés de la lumière, elles forment l'objet de nombreux exercices : telles sont les expériences comparatives sur les diverses méthodes photométriques, sur la mesure angulaire des cristaux et sur la détermination des indices de réfraction. Nous avons noté avec plaisir les développements accordés au microscope; Buignet ne s'est pas contenté des démonstrations géométriques qui se rencontrent dans tous les traités de physique, il est entré dans les détails de la partie instrumentale et a décrit tout l'outillage du microscope moderne. Il n'a pas manqué, si nos souvenirs d'examen nous servent bien, cette précaution était opportune, d'insister sur les procédés propres à mesurer le véritable pouvoir amplifiant des combinaisons d'objectifs et d'oculaires livrées par les constructeurs, et à déterminer les dimensions réelles des objets. Dans ce chapitre, on trouvera également toutes les indications pratiques nécessaires à l'emploi rationnel de la chambre claire, des micromètres et enfin des appareils polariseurs et analyseurs. Joindre à la description de tant d'instruments l'observation d'un grand nombre de substances végétales ou animales, nous paraît une entreprise inexécutable dans une seule manipulation. Tel est pourtant le programme tracé par Buignet dans son ouvrage; peut-être n'est-ce qu'une division fictive d'un sujet qu'il ne voulait pas scinder, de peur de nuire à la solidarité de ses éléments. Il est probable que, dans le laboratoire, les

élèves ont été exercés pendant plusieurs leçons à la pratique de l'instrument qui a joué dans les sciences médicales et naturelles le rôle de la lunette et du télescope dans l'astronomie et la cosmographie. Apprendre à manier le microscope, comprendre et interpréter ce qu'on voit dans le champ, choisir les grossissements adaptés à un objet, employer les éclairements convenables, éviter les excès de lumière chers aux débutants et néanmoins aussi nuisibles aux bonnes observations que préjudiciables à la rétine, ne pas se laisser tromper par les défauts de mise au point, par les aberrations et la diffraction, c'est, nous ne pourrions trop le dire, toute une éducation qui demande beaucoup de temps et des efforts soutenus.

L'introduction définitive des méthodes optiques dans les questions de chimie analytique remonte aux découvertes de Biot sur le pouvoir rotatoire moléculaire. Le polarimètre de Biot a fait ses preuves entre les mains de cet illustre physicien; Soubeiran, dans ses belles études relatives à l'influence de la chaleur sur les dissolutions de sucre; Bouchardat, par la découverte du pouvoir rotatoire des alcaloïdes, ont prouvé le parti que les sciences pharmacologiques pouvaient en tirer. Combien d'applications scientifiques et industrielles sont venues depuis ces travaux des premiers disciples de Biot confirmer les espérances conçues par lui au début de ses recherches! Aussi ne faut-il pas nous étonner si Buignet s'est trouvé entraîné à faire de la lumière polarisée le sujet de six manipulations. Nous voudrions pouvoir analyser compendieusement cette partie de son livre; elle nous semble une des monographies les plus complètes qui aient été publiées sur la matière. Cette section comprend la description des premiers procédés de Biot et celle des appareils les plus modernes, de ceux qui datent d'hier: est-il besoin d'ajouter que les moyens usités pour le dosage des sucres mélangés, pour l'inversion, la recherche du glucose dans les urines et du lactose dans le lait sont exposés avec une compétence magistrale par le savant qui a fait sur les matières sucrées des végétaux un travail vraiment classique? Les derniers chapitres de l'ouvrage sont consacrés à l'analyse spectrale, à la photographie et à la solution de quelques questions numériques présentées sous la forme de problèmes dérivés

des principales lois de la physique. Le volume se termine enfin par de nombreux tableaux et par un ensemble imposant de documents colligés avec un soin extrême.

Tel est le plan suivi par Buignet; l'exécution est à la hauteur du programme. La lecture de chaque chapitre fait éprouver cette satisfaction intime que donne la clarté jointe à la simplicité et à l'élégance; on sent que ce traité est conçu et exécuté avec amour, que l'unique préoccupation du maître est de rester en communion d'idées avec les disciples dont la maladie le sépare, de leur venir en aide; or, pour être utile dans un livre didactique, il faut se faire lire et certaines qualités de style sont indispensables, Buignet les possédait au plus haut point. Qui de nous a pu oublier le charme qu'il savait répandre sur les comptes rendus annuels des travaux de la Société de pharmacie? En lisant son livre, nous avons ressenti le même plaisir et nous nous en sommes réjoui pour sa mémoire et pour les progrès qu'il assure parmi nos élèves à la science que nous avons le plus aimée. Malgré notre grande sympathie pour l'auteur, nous ne croyons pas nous faire illusion en prédisant à ce traité vraiment élémentaire de physique expérimentale un grand et légitime succès.

Les éditeurs de ce beau volume méritent aussi une part de notre reconnaissance; la typographie y est claire et attrayante comme style, les figures abondent et donnent aux démonstrations une réalité saisissante: évidemment, une pieuse sollicitude a voulu que rien ne fût épargné pour rendre la forme digne du fond.

École supérieure de pharmacie, de Paris. — La distribution des prix de l'École supérieure de pharmacie de Paris a eu lieu au mois de novembre. La séance a été ouverte par M. le directeur de l'École, qui a prononcé le discours suivant :

Messieurs,

Cette réunion, instituée pour décerner aux vainqueurs de nos concours annuels la légitime récompense de leurs travaux et de leurs efforts, ne devrait être qu'un jour de fête; pourquoi

faut-il que des circonstances douloureuses viennent la transformer en une triste assemblée dans laquelle, avant d'applaudir les lauréats d'aujourd'hui, nous devons saluer pieusement la mémoire des maîtres éminents, dont les noms retentirent jadis aussi dans cette même solennité et sous les mêmes voûtes de notre vieille enceinte universitaire !

Au mois de mai dernier, la mort ravissait à l'École M. Buignet, le professeur dont la parole élégante et claire vous appelait sans cesse plus nombreux autour de cette chaire de physique qu'il occupait avec tant d'éclat, comme aussi son expérience et son dévouement vous attiraient, constamment assidus, dans ce laboratoire où l'enseignement didactique était complété par une série de manipulations dont le souvenir sera conservé par le beau livre que notre cher collègue achevait sur son lit de douleur, et que l'École, par un juste hommage, a résolu d'attribuer chaque année au premier lauréat du concours de physique.

Il y a quelques jours c'était un de nos plus savants confrères, un des agrégés libres de notre École, qui se trouvait frappé. Comme M. Buignet, M. Gobley s'était consacré presque également aux exigences de la carrière professionnelle poursuivie dans ses développements les plus élevés et au culte de la science pure que ses nombreuses et belles recherches ont enrichie de précieux résultats.

Durant leur existence si bien remplie, nos regrettés collègues n'ont cessé de se dévouer au service et à la prospérité de cette École, où ils avaient remporté leurs premiers succès et devant laquelle ils avaient débuté par ces chères et déjà trop lointaines années de l'agrégation ; ils ne l'ont pas davantage oubliée lorsqu'a sonné l'heure dernière, et leurs beaux prix, dus à la plus touchante et à la plus généreuse sollicitude, perpétueraient, s'il en était besoin, leur bien-aimé souvenir parmi nous.

Pendant cette année, notre École a subi encore une autre perte, non moins considérable, mais heureusement causée par des circonstances toutes différentes. L'une des gloires de la science française, l'illustre auteur de cette méthode synthétique par laquelle s'est transformée si complétement et si brillamment la chimie moderne, M. Berthelot a été appelé aux

fonctions d'inspecteur général de l'enseignement supérieur. Accompagné dans cette nouvelle et haute situation par nos unanimes et sympathiques regrets, notre éminent collègue reste du moins parmi nous comme professeur honoraire, et son puissant concours nous demeure assuré pour l'œuvre de rénovation que nous poursuivrons jusqu'au jour du complet relèvement.

Le mérite et le dévouement de nos agrégés, dont les charges vont toujours croissant, nous ont permis de remplir rapidement les vides qui s'étaient produits dans le corps des professeurs, et ce doit nous être une grande consolation en présence des coups répétés qui ont assailli notre École.

A M. Buignet succède M. Le Roux, que ses belles et originales recherches ont porté depuis longtemps au seuil de l'Académie des sciences, qu'il ne saurait manquer de franchir. M. Jungfleisch, que vous connaissez tous par ses nombreux et importants travaux, remplace son maître, M. Berthelot, dont l'enseignement se trouve ainsi continué sans interruption. dans notre chaire de chimie organique, par le plus autorisé de ses élèves.

Je dois, en terminant, Messieurs, vous rassurer sur une question, qui, pour toucher à nos besoins matériels, ne présente pas moins une extrême importance ; vous devinez qu'il s'agit de la reconstruction de notre École. Prenant leur désir pour la réalité, quelques esprits chagrins vont répétant que les projets dont je vous entretenais l'an dernier sont complétement abandonnés et que nous sommes condamnés à périr ensevelis sous les ruines de notre antique demeure. Rassurez-vous ; dans peu de jours on reprendra de la manière la plus active les travaux qui n'ont été suspendus que pour permettre de transférer près de nous, au Luxembourg, la Faculté des sciences. C'est devant cette Faculté, que nous avons tous subi les épreuves de notre doctorat ; beaucoup de nos élèves suivent chaque année ses cours simultanément avec nos propres leçons ; je crois donc inutile d'insister sur les avantages que vous trouverez à cette nouvelle installation où notre autonomie sera d'ailleurs maintenue dans toute son intégrité.

L'avenir, voilé par nos récents malheurs, n'est pas aussi

sombre que certains bruits tendraient à le faire supposer. L'Université nationale, soyez-en sûrs, n'est pas en péril; elle ne sera jamais abandonnée et nous devons même saluer avec confiance la période dans laquelle nous entrons. Vous y trouverez de puissantes ressources qui vous permettront de poursuivre sûrement vos études, à la fois théoriques et pratiques, dans la voie glorieuse où s'est engagée la science dont chaque pas y est marqué par une victoire nouvelle.

Je m'arrête, Messieurs, ne voulant pas retarder plus longtemps la manifestation du légitime hommage que réclame la mémoire de M. Buignet, et la distribution des récompenses, méritées par vos laborieux et constants efforts, efforts qui n'ont jamais été plus soutenus et dont je vous félicite au nom de l'École entière pour laquelle ils constituent, ne l'oubliez pas, la plus précieuse des promesses et le plus puissant des encouragements.

M. Le Roux, a prononcé ensuite l'éloge de M. Buignet.

Les prix ont été distribués dans l'ordre suivant:

Prix de l'École.

PREMIÈRE ANNÉE. — 1er *prix:* M. Pihier; 2e *prix*. M. Faure; *mention honorable:* M. Boiret.

2e ANNÉE. — 1er *prix:* M. Degraeve; 2e *prix:* M. Lecœur; *mention honorable:* M. Bourquelot.

3e ANNÉE. — 1er *prix:* M Blarez; 2e *prix:* M. Léger; *mention honorable:* M. Lejeune.

PRIX DESPORTES: M. Ruyssen; *mention honorable:* M. Delmas.

Prix des travaux pratiques.

PREMIÈRE ANNÉE. — *Médaille d'or:* MM. Brossard, Guilleminault, Lasnier.

Médaille d'argent: MM. Talobre, Weill, Langlois.

Médaille de bronze: MM. Masse, Hanotel, Boury.

Mention avec honneur: MM. Saint-Hilaire, Jourel, Pihier, Lefebure.

2e ANNÉE. — *Médaille d'or:* MM. Quinard, Gautrelet.

Médaille d'argent: MM. Bourquelot, Degraeve.

Médaille de bronze: MM. Labouré, Lepetit.

Mention avec honneur : MM. Gaillard, Lecœur, Schmidt.

3ᵉ ANNÉE. — BOTANIQUE. — *Médaille d'or :* MM. Delmas, Gautier.

Médaille d'argent : MM. Ruyssen, Bovel.

Médaille de bronze : MM. Vandeville, Weilt.

Mention avec honneur : MM. Guilleminot, Périnelle, Jacob.

PHYSIQUE. — *Médaille d'or :* M. Blarez ; *médaille d'argent :* M. Michau ; *médaille de bronze :* M. Gastoud ; *mention avec honneur :* MM. Colignon, Lejeune.

BIBLIOGRAPHIE.

Quinologie ; par M. HOWARD.—Dans le second volume de ce bel ouvrage, l'auteur a exposé les détails les plus intéressants sur l'état actuel des plantations de Cinchona dans les Indes orientales. Dans tous les lieux où le *C. succirubra* croît, cet arbre produit une grande quantité de Cinchonidine. M. Hovard a appelé sur ce sujet l'attention du gouvernement anglais, et l'a engagé à confier à une commission médicale la mission de faire des expériences pour déterminer la valeur thérapeutique de ce médicament. Le résultat a établi, sans aucun doute, les qualités fébrifuges et toniques de cet alcaloïde. M. Howard conseille même au gouvernement de substituer ce médicament à la quinine, au moins en partie. Les faits observés amènent une économie d'à peu près *trois quarts de la dépense annuelle* de quinine. De plus, l'emploi de la Cinchonidine par le gouvernement serait un avantage inestimable pour les plantations, dont il augmenterait la valeur, et aussi pour la population indigène des Indes, qui pourrait se procurer ainsi un bon médicament fébrifuge à des prix très-modérés.

M. Howard croit que le mode le plus avantageux de ménager la récolte de l'écorce du *C. succirubra* est celle que (feu) M. Mᶜ Ivor a proposée et qu'il décrit dans cet ouvrage. Il donne deux planches provenant de lithographies prises dans les plantations de M. Mᶜ Ivor. L'un des arbres de *C. succirubra* a présenté environ 35 à 40 pieds (anglais) en hauteur, l'autre de *C. officinalis* a à peu près la même hauteur. Ces derniers

sont les plus avantageux, en raison de la quantité et de la pureté de la quinine qu'ils produisent. M. Howard a reçu des montagnes d'Uritusinga (Amérique du Sud) par un correspondant espagnol des semences de cette espèce primitive, desquelles il a obtenu des plantes; il en a donné une en 1861 au gouvernement anglais. Cette plante, qui a 6 pieds environ de hauteur, a été envoyée aux Indes britanniques. Dans la première partie de son livre M. Howard avait décrit le produit chimique de trois générations de cet arbre. Il ajoute maintenant que par les soins de M. Mc Ivor cette plante s'est multipliée et qu'il existe aujourd'hui 60,000 arbres. Il a reçu tout récemment un échantillon de l'écorce de cet arbre qui lui a donné 17,50 p. 100 de sulfate de quinine. Il croit que cette plantation aura un grand succès.

Mais il paraît que des résultats plus remarquables encore ont suivi l'introduction du *Cinchona Ledgeriana* dans les plantations hollandaises de l'île de Java. M. Howard donne des détails complets sur la découverte de cette espèce, la récolte des semences, leur envoi en Europe et de là aux Indes. Le climat de Java est très-favorable, et par les soins des habiles cultivateurs les plantations ont si bien réussi, que M. Mœns rapporte que le rendement de l'écorce de quelques-uns de ces arbres égale 10,13 et même 15,75 p. 100 de sulfate de quinine.

M. Howard donne les caractères botaniques de l'espèce qu'il a ainsi nommée, et qui tient une place intermédiaire entre les *Calisaya* et les *C. micrantha*, quoiqu'il la rattache comme variété à la première espèce découverte et nommée par M. le Dr Weddell. Sa caractéristique la plus remarquable est la grande production de quinine. Les fleurs sont exactement semblables à celles du *C. micrantha*. Les feuilles varient beaucoup.

Dans la troisième partie, M. Howard a ajouté des observations microscopiques qui viennent à l'appui des faits qu'il avait publiés dans la première partie sur la présence des alcaloïdes dans les tissus de l'écorce.

La librairie Reinwald et Cie vient de publier un livre fort utile aux praticiens en médecine et en pharmacie. C'est un travail que nous devons à M. Strohl, professeur agrégé à

l'École de pharmacie de Nancy, et pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Belfort, qui a approprié à l'usage de nos praticiens de France les tableaux de Schmid et Wolfrum sur l'Essai des médieaments et des produits pharmaceutiques.

Ce livre contient en 120 pages, grand in-8°, imprimées sous forme de tableaux, les instructions les plus précises sur l'analyse et l'essai de tous les médicaments compris dans les pharmacopées française, germanique et suisse.

Pour mettre cette publication entre les mains de tous ceux qui peuvent en avoir besoin, le prix en a été fixé aussi bas que possible.

Mémoires de la Société des sciences de l'agriculture et des arts de Lille, 1 vol de 588 pages. A Paris chez Didron et à Lille chez Quarré. Ce volume contient le catalogue des hémiptères et des lépidoptères du département du Nord par MM. Lethiery et Le Roi, une étude sur les phosphates assimilables par M. Kolb et des recherches chimiques sur la végétation par M. Corenwinder.

Facultés et Écoles de médecine et de pharmacie. — M. Dupont est nommé suppléant des chaires de chimie et d'histoire naturelle à l'École de médecine et de pharmacie de Tours.

M. Ségard est nommé professeur adjoint de matière médicale à l'Ecole de médecine et de pharmacie d'Arras.

La chaire de chimie médicale à la Faculté de médecine de Montpellier est déclarée vacante.

La chaire d'histoire naturelle à la Faculté des sciences de Nancy est déclarée vacante.

École supérieure de pharmacie de Nancy. — Notre savant collaborateur M. le professeur Jacquemin est nommé directeur de ladite École, en remplacement de M. Oberlin, nommé directeur honoraire.

École de médecine et de pharmacie de Poitiers. — M. Jouvin, ancien pharmacien en chef de la marine, est nom-

mé professeur de pharmacie à ladite Ecole, en remplacement de M. Malapert, décédé.

Un concours sera ouvert le 1er juin 1877, à la dite Ecole, pour un emploi de suppléant des chaires de chimie, pharmacie, matière médicale et histoire naturelle.

Le ministre des finances a accordé à l'Académie de médecine un terrain dans les anciens terrains du Luxembourg afin d'y construire une salle des séances et d'y installer ses divers services.

Alcool camphré. — Le tribunal civil de la Seine a jugé que l'alcool camphré était soumis aux droits, attendu qu'il n'est pas dénaturé de manière à ne pouvoir être consommé comme boisson.

L'association générale des pharmaciens de France vient de publier ses statuts.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'eau de cristallisation du sulfate de quinine; par M. Cownley (1). — La proportion de l'eau que renferme le sulfate de quinine cristallisé non effleuri a été fixée à sept molécules par M. V. Regnault, à sept et demie par MM. Jobst et Hesse, à huit par M. Schorlemmer, et l'on a généralement admis que ce sel ne devenait anhydre qu'à une température supérieure à 110° C.

MM. Jobst et Hesse ont avancé qu'une température de 110° à 120° C. était nécessaire pour rendre le sulfate de quinine anhydre; cette température est indiquée par Millon et Commaille (2); dans *Husemann's Pflanzenstoffe* il est même dit qu'à la température de 100° le sulfate de quinine retient 2 molécules d'eau.

De nouvelles expériences de M. Cownley démontrent qu'une

(1) *Pharmaceutical Journal*, 2 sept. 1876.

(2) Voir ce recueil, 3e série, t. XLII, p. 377.

température de 100° C. suffit à la déshydratation complète du sulfate de quinine, et que le sel anhydre, abandonné à l'air, absorbe l'humidité atmosphérique jusqu'à ce qu'il ait repris 2 molécules d'eau. Le sel cristallisé, laissé librement à l'air, perd son eau de cristallisation jusqu'à ce qu'il n'en contienne plus que 2 molécules.

Trois échantillons de sulfate de quinine ont été maintenus dans une étuve chauffée à 100° ; tous les trois se sont déshydratés complétement, perdant 13 1/2 p. 100 de leur poids. Deux expériences ont été faites sur chacun de ces échantillons, et les produits secs n'ont plus rien perdu par un nouveau séjour dans un milieu chauffé à 120° C.

D'autre part, le sulfate anhydre a été exposé à l'air libre ; il a repris 4,8 p. 100 d'eau en trois heures ou 2 équivalents.

Le sulfate à 7 1/2 équivalents d'eau exposé à l'air libre a perdu 10,88 p. 100 d'eau en vingt-huit heures; la théorie exige 11,24 p. 100 pour que le sel effleuri contienne exactement 2 molécules d'eau.

Du sulfate de quinine récemment préparé, non effleuri, a perdu 15,27 p. 100 et 15,3 p. 100 de son poids à 100° C. ; une température de 120° C. n'a pas augmenté la perte. Ce même sulfate rendu anhydre a repris à l'air 11,17 et 11,29 p. 100 de son poids d'eau. Ces chiffres indiquent : 1° que le sulfate de quinine devient anhydre par une température de 100°, 2° que le sulfate de quinine exposé à l'air n'a que 2 molécules d'eau.

Conservation des œufs. *Procédé Effner* (1). — Pour les besoins de l'industrie et des armées en campagne, on a conservé les œufs avec succès en ajoutant à leur contenu du sel ou du sucre dans des proportions qui ont varié entre 12 et 36 p. 100.

Dans la fabrique de M. von Effner, à Passau, on ne fait usage d'aucune substance étrangère, on se borne à évaporer l'œuf dans le vide et à le pulvériser quand il est sec. On prépare séparément les blancs et les jaunes, comme aussi leur mélange. Ces deux derniers produits forment une poudre d'un

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1876, p. 185.

blanc clair, très-aisément miscible à l'eau, donnant une émulsion qui reproduit les qualités de l'œuf entier. Le blanc d'œuf sec a un aspect vitreux et une faible teinte jaune; il se dissout entièrement dans l'eau tiède et sa solution possède toutes les qualités du blanc d'œuf frais.

100 parties (en poids) de conserves renferment :

	Œuf entier.	Jaune.	Blanc.
Eau (volatile à 100°)	6,2900	4,7550	7,0000
Sels minéraux anhydres	3,6338	2,6100	5,1545
Matières organiques et perte	90,0770	92,640	87,8455

100 parties de conserves desséchées à 100° C. renferment :

	Œuf entier.	Jaune.
Substances solubles dans l'alcool	44,0744	50,1422
Substances solubles dans l'éther de pétrole	6,7400	7,1175
Albumine et vitelline	45,3156	40,0008
Sels minéraux et pertes	3,8700	2,8395

Iodure de potassium (1). — M. Thomas F. Best a examiné plusieurs échantillons d'*iodure de potassium* au point de vue de leur pureté; ces sels contenaient pour 100 parties : 5,44 — 5,35 — 2,32 — 1,78 — 0,53 parties d'alcali, presque exclusivement à l'état de carbonate de potasse. M. Best est d'avis qu'un iodure de bonne qualité ne renferme pas plus de 0,15 à 0,20 p. 100 d'alcali libre.

La Capsicine; par M. Tresh (2). — M. Tresh indique trois procédés d'extraction de la capsicine. Primitivement il traitait l'extrait éthéré des fruits du poivre de Cayenne (*Capsicum fastigiatum*) par une solution de potasse caustique et ajoutait au mélange un excès d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque; ce traitement donne un liquide laiteux que la filtration ne rend pas limpide; il suffit d'abandonner ce liquide au repos pendant quelques heures pour que la capsicine s'en sépare en cristaux bien définis.

Dans un second procédé l'extrait éthéré est dissous à chaud dans la lessive de potasse, après quoi on étend d'eau la liqueur

(1) *Pharmaceutical Journal*, mars 1876.
(2) *Pharmaceutical Journal*, mai, juillet et septembre 1876.

et on la laisse déposer. Le liquide laiteux dépose la capsicine plus rapidement que dans le cas précédent, mais, en raison de la plus facile solubilité de la capsicine dans les liqueurs alcalines diluées, on n'obtient qu'un assez faible rendement.

Enfin on peut dissoudre l'extrait éthéré dans la lessive de potasse, et faire passer un courant d'acide carbonique dans la solution; la capsicine se dépose en petits cristaux que l'on isole aisément par filtration, à la fois en plus grande quantité que par les autres méthodes et dans un plus parfait état de pureté.

La capsicine fond à 138° F. (58°,8 C.) en un liquide huileux, qui se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline; mais si ce liquide est chauffé dans un tube étroit à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, il ne se solidifie plus que 20 ou 30 heures après la surchauffe. La capsicine commence à se sublimer vers 240° F. (115°,5 C.); vers 248° F. (120° C.) elle change de couleur et devient brunâtre; elle paraît être volatile sans décomposition; le produit sublimé a l'aspect de globules graisseux. Sa densité s'élève à 1,060. L'acide azotique concentré dissout la capsicine et la décompose; la liqueur est d'un rouge vif et l'eau ne la précipite pas. L'acide dilué agit plus lentement sur elle tout en donnant les mêmes produits.

A froid, l'acide sulfurique dissout la capsicine sans la décomposer, mais vient-on à chauffer le mélange ou à l'étendre d'eau, il passe au rouge et finalement au noir pourpre.

L'acide chlorhydrique la dissout aisément; une addition d'eau n'en sépare aucun produit. Les solutions des carbonates alcalins ne la dissolvent pas. La capsicine est très-soluble dans l'alcool; l'éther, l'alcool amylique, l'éther acétique, la benzine et les huiles fixes la dissolvent aisément; l'essence de térébenthine et le sulfure de carbone la dissolvent plus difficilement; elle est très-peu soluble dans le pétrole, surtout à froid, mais une addition d'huile fixe augmente sa solubilité dans le pétrole.

Une solution d'une partie de capsicine dans 40 parties d'un mélange d'alcool et de glycérine produit une vive rubéfaction sur les bras, sans vésication. Administrée par la bouche, une dose de 3 milligrammes a déterminé une vive sensation de

brûlure à l'estomac, avec sécrétion abondante de salive, de larmes et de mucus nasal.

En 1817, Braconnot a étudié le poivre ou piment d'Espagne (*Capsicum annuum*): il en a extrait une huile âcre à laquelle il a donné le nom de capsicine.

De son côté, M. Buchheim (1) a retiré des fruits du Capsicum annuum une huile volatile d'un rouge brun qu'il nomme capsicol et qui possède à un haut degré les propriétés rubéfiantes des fruits. Ce capsicol s'obtient en traitant les fruits pulvérisés par l'éther, soumettant le résidu de l'évaporation de l'extrait éthéré à l'action d'une solution alcoolique d'alcali caustique, diluant avec de l'eau, enfin précipitant par le chlorure de baryum. Ce précipité est lavé, desséché, traité par l'éther qui laisse par son évaporation le capsicol.

Colle forte chromée; par M. SCHWARZ (2). — On ajoute à une solution contenant 5 à 10 p. 100 de colle sèche, 1 partie de bichromate de potasse pour 5 parties de colle forte sèche. Cette colle jouit d'un pouvoir adhésif considérable qui la rend précieuse dans l'industrie; exposée au soleil, elle devient insoluble dans l'eau. On l'utilise dans les laboratoires à la soudure des préparations microscopiques entre deux glaces; elle sert également à rendre les tissus imperméables.

Sur l'Euryangium sumbul; par M. K. WITTMANN (3). — Cette plante croît en abondance dans l'est de la Sibérie, à Charowka, poste militaire sur l'Amour, distant de Saint-Pétersbourg d'environ 9,600 kilomètres. C'est une ombellifère qui s'élève à 1 1/2 mètre; sa racine est rameuse, charnue; sa circonférence atteint 28 centimètres de circonférence, soit 9 centimètres de diamètre; ses radicelles sont recouvertes d'une écorce brune. Les racines exhalent une forte odeur musquée, qui s'accroît encore quand on les humecte avec de l'eau. La tige est

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.*
(2) *Polytechn. Notizblatt.*
(3) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, sept. 1876.

également charnue; son diamètre, égal à la base à celui de la racine, diminue à mesure qu'on le considère plus près du sommet. Les feuilles sont divisées deux fois ou un plus grand nombre et les folioles ressemblent à des lancettes aiguës; les ombelles ont trente à cinquante rayons; les fleurs sont blanches et petites. Les habitants russes de la localité appellent le Sumbul « *baerenklaue* (griffes d'ours) ». Les Chinois en font usage dans diverses maladies et le nomment *Zsouma tschentuk*.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Les signes du temps et l'état de la science allemande; par M. Kolbe,

Professeur de chimie à l'Université de Leipsick. Remarques de M. Berthelot.

On se rappelle encore les violentes attaques dirigées contre la chimie française par certains savants allemands, il y a quelques années (1). L'esprit français, disaient-ils, était devenu incapable de toute application suivie et de tout travail approfondi : sa frivolité irrémédiable, sa légèreté spirituelle, prompte à effleurer et à abandonner aussitôt les problèmes, lui interdisaient désormais de produire une œuvre sérieuse. Ces défauts étaient d'ailleurs propres à la race française, on les retrouvait jusque dans ses grands hommes les plus réputés; et les attaques de nos critiques remontaient alors jusqu'aux noms les plus illustres, tels que ceux de Lavoisier et des savants philosophes qui ont joué un si grand rôle au dix-huitième siècle dans la fondation des sciences naturelles.

(1) Voyez *Sur l'état de la chimie en France*, par M. Kolbe (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. XIV, p. 69).
La chimie constituée par Lavoisier, par M. Volhard (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. XV, p. 245).

Telles étaient les accusations dirigées contre nous : on en retrouverait encore l'écho sans aller bien loin. Mais nous préférons mettre sous les yeux de nos lecteurs un article publié récemment dans le *Journal de chimie pratique* (octobre 1876), par le professeur Kolbe, de Leipsick, l'un des savants les plus autorisés de l'Allemagne, et qui s'était distingué, il y a peu de temps, par l'énergie de ses déclarations contre la science française. Aujourd'hui, la colère passée, il semble revenu à des appréciations plus équitables. Voici ce qu'il écrit :

Signes du temps; par H. Kolbe.

« Ce n'est pas la première fois que je fais ressortir et que je déplore les tendances actuelles de la chimie allemande.

« Aux recherches expérimentales exactes et à l'étude approfondie des phénomènes réels, elle substitue de plus en plus les vagues spéculations de la philosophie de la nature et un schématisme vide de sens; tout cela au grand détriment de la netteté et de la précision dans les idées et de la clarté dans l'expression.

« Je ne puis m'empêcher de prédire à mes compatriotes un avenir peu enviable pour notre science chimique. Je le dis avec douleur, mais avec conviction, si l'on ne parvient pas à arrêter la chimie allemande sur la pente fatale où elle glisse depuis quelques années, si l'on ne peut la faire remonter vers un courant meilleur, nous verrons se reproduire vers la fin du siècle ce que nous avons observé au commencement.

« Pour les études sérieuses en chimie, nos jeunes gens devront reprendre la route de Paris, comme autrefois Roze, Runge, Mitscherlich, Liebig et autres, parce qu'en Allemagne on n'enseignera plus la chimie, mais la philosophie de la nature.

« Que celui qui trouve ce pronostic trop pessimiste veuille bien parcourir les journaux scientifiques allemands et français; il verra que les derniers contiennent beaucoup de mémoires et de recherches intéressantes, et que la liste des chimistes français connus s'est accrue de beaucoup de noms nouveaux. C'est là une preuve certaine qu'après une période de marasme, et malgré les moyens matériels insuffisants et mesquins dont on

dispose chez nos voisins, l'étude de la chimie est en voie ascendante chez eux.

« Mais il y a plus, et la chose mérite d'être relevée, les chimistes français, jeunes ou vieux, à peu d'exceptions près, sont restés fidèles aux saines traditions des sciences exactes.

« L'indépendance de leur esprit et la justesse de leur coup d'œil ne sont pas faussées comme chez nous; ils se tiennent loin des spéculations philosophiques modernes sur la position relative des atomes, et sur la manière dont ils sont reliés entre eux, ainsi que sur l'atomicité des éléments, questions sur lesquelles la majeure partie des chimistes allemands usent inutilement leur temps et leurs forces.

« C'est ainsi que nous avons vu, il y a soixante ans, les savants français accueillir avec peu d'enthousiasme les idées de la philosophie de la nature et de la métaphysique allemande. Si la France réussit un jour à s'affranchir du joug de la hiérarchie romaine, ennemie jurée des sciences naturelles, si, de notre côté, nous continuons à cultiver la philosophie de la nature, au lieu de faire des recherches exactes en chimie, nous serons bientôt distancés par nos voisins.

« Ce n'est certes pas poussé par des sympathies françaises, ni par esprit de dénigrement de la science allemande que je me vois contraint de dire que nos mémoires scientifiques en chimie portent actuellement la même étiquette que certains produits de notre industrie nationale : « Bon marché et mauvais », car certainement les produits de notre métaphysique chimique moderne sont *bon marché et montrent la corde.*

« Une des principales causes de la décadence de la chimie allemande est, comme je l'ai déjà révélé ailleurs, un défaut d'instruction générale chez le plus grand nombre des jeunes chimistes. Il y a plus : non-seulement on ne sait guère rien au delà de la chimie, mais là encore on n'a étudié plus spécialement qu'une des branches de la chimie, la chimie organique, et un nombre assez considérable de nos docens en chimie ont une somme de connaissances insuffisante. »

Nous ne savons pas si tous les jugements dé M. Kolbe sont fondés, et peut-être manquerions-nous de justice à l'égard de

nos voisins, comme de modestie à notre propre égard, en nous associant absolument à ses appréciations.

Le lecteur saura faire, sous ce rapport, la part de chacun; nous nous bornons à lui signaler la publication du savant professeur de Leipsick. Il en tirera sans doute la conséquence que l'esprit scientifique français n'est pas tombé si bas qu'on l'a prétendu quelquefois; il verra que les efforts tentés dans notre pays pour soutenir l'enseignement supérieur, depuis la fondation de l'École des hautes études par M. Duruy, n'ont pas été perdus, et il sera porté à bien augurer des plans de réforme d'ensemble que M. Waddington propose en ce moment à nos Assemblées. M. BERTHELOT.

Sur les dérivés nitrés de la série grasse; par M. V. MEYER. — Depuis quelque temps M. V. Meyer a publié, soit seul, soit en collaboration avec divers chimistes, une série de notes rendant compte de recherches qui l'ont conduit à des résultats très-importants. En raison de l'intérêt s'attachant à l'histoire des corps qui ont été découverts par M. Meyer, et que l'on a désignés sous le nom de dérivés nitrés de la série grasse, je me propose de résumer et de grouper ici l'ensemble des publications relatives à ces composés.

— Les carbures de la série aromatique ont la propriété de donner par substitution de AzO^4 à H des dérivés nitrés doués de propriétés très-caractéristiques; jusqu'à ces derniers temps on ne connaissait que peu de corps du même genre formés par substitution à l'hydrogène dans les carbures de la série grasse, et encore leur préparation a-t-elle été effectuée généralement par des méthodes détournées. Les éthers formés par l'acide azoteux ont à la vérité une composition identique à celle que posséderaient les dérivés nitrés des homologues du formène,

$C^2H^2AzHO^4$	$C^2H^3(AzO^4)$;
Ether méthylnitreux.	Formène mononitré.

mais les éthers nitreux possèdent des propriétés les distinguant nettement de corps que l'on doit présumer analogues aux carbures aromatiques nitrés; ainsi l'hydrogène naissant les dédouble en alcool et ammoniaque, tandis qu'il transforme en ammo-

niaques composées les carbures nitrés. Le composé qui a été le point de départ des travaux dont nous allons nous occuper présente la même composition qu'un éther azoteux, mais possède des propriétés très-différentes, et notamment donne une ammoniaque composée quand on fait agir sur lui l'hydrogène naissant, ce qui a conduit à l'assimiler aux dérivés nitrés de la série aromatique.

I. En maintenant quelque temps en ébullition un mélange à équivalents égaux d'iodure d'amyle et d'azotite d'argent, et distillant le produit de la réaction, MM. V. Meyer et O. Stueber (1), obtinrent un liquide bouillant entre 150° et 160°, c'est-à-dire à une température bien supérieure à celle à laquelle distille l'azotite d'amyle (95°). Rectifié sur de l'azotite d'argent et analysé, le nouveau produit présentait une composition identique à celle de l'azotite d'amyle $C^{10}H^{11}AzO^{4}$, mais possédait des propriétés établissant nettement son isomérie avec ce composé. Réduit par le fer et l'acide acétique, il fournissait une base volatile; saponifié par la potasse, il donnait une huile dense soluble dans les alcalis et précipitable par les acides.

— De même (2) l'iodure d'éthyle réagit sur l'azotite d'argent et l'action commence dans ce cas dès la température ordinaire, elle doit cependant être terminée à l'ébullition; il se forme un composé analogue au précédent et en même temps une petite quantité d'azotite d'éthyle, son isomère. Le corps ainsi préparé est un liquide incolore, limpide, très-réfringent, doué d'une odeur éthérée particulière, bouillant à 114°. Sa densité à 13° est 1.0582. Sa vapeur n'est pas explosible et brûle avec une flamme pâle. Ce corps, considéré comme un dérivé nitré de l'hydrure d'éthylène C^4H^6, a pour formule $C^4H^5(AzO^4)$; traité par un mélange de fer et d'acide acétique, il donne de l'éthylamine

$$C^4H^5(AzO^4) + 6H = C^4H^7Az + 2H^2O^2.$$

Cette réduction commence dès qu'on élève la température du mélange additionné de quelques gouttes d'eau, et elle se continue avec une telle énergie qu'il est nécessaire de refroidir. Il

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 203.

(2) MM. Meyer et O. Stueber, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 399.

se forme de l'acétate d'éthylamine qui, traité par la potasse, donne un dégagement d'éthylamine pure.

L'hydrure d'éthylène nitré se dissout dans la potasse avec élévation de température et se sépare de la dissolution par addition d'un acide, se conduit en un mot comme un acide faible analogue au nitroforme; à 100° sa solution potassique est décomposée. Il se dissout de même dans l'ammoniaque, mais non dans l'eau de baryte.

Le sodium l'attaque; en dégageant de l'hydrogène; l'opération se fait en présence de la benzine employée comme dissolvant; il se forme ainsi une matière pulvérulente blanche qu'on obtient plus facilement (1) en mélangeant le composé nitré avec une solution alcoolique de soude; la masse s'échauffe et il se dépose un produit blanc amorphe, qu'on lave à l'alcool et qu'on sèche au bain-marie. Le nouveau composé détone par la chaleur comme le fulmi-coton et sa composition est $C^4H^4NaAzO^4$: c'est de l'hydrure d'éthylène nitré dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de sodium.

Cette réaction de la soude montre bien la différence qui existe entre les dérivés nitrés de là série aromatique et les nouveaux composés : il n'y a, en effet, aucune analogie entre la formation du sodium nitréthane et celle de l'azobenzide ou de l'azoxybenzide, par exemple, que fournit la nitrobenzine dans les mêmes conditions.

— De même (2) l'iodure de méthyle réagit sur l'azotite d'argent, mais avec une vivacité plus grande encore et donne naissance à du formène nitré $C^2H^3(AzO^4)$. Celui-ci constitue une huile dense, d'une odeur spéciale, bouillant à 99° et possédant des propriétés fort analogues à celles du dérivé éthylique correspondant. Il donne de même une combinaison sodique $C^2H^2Na(AzO^4)$ peu soluble dans l'alcool et qui cristallise avec une molécule d'alcool de cristallisation. Il se dissout dans la potasse avec dégagement de chaleur en donnant une masse brune.

— Les carbures de la série $C^{2n}H^{2n+2}$ étant assez souvent dé-

---

(1) V. Meyer et O. Stueber, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 514.
(2) *Loc. cit.*

signés en Allemagne par les noms de ***méthane***, ***éthane***, ***propane***, etc., on a donné aux composés précédents ceux de ***nitrométhane***, ***nitréthane*** et ***nitropropane***.

Peu après les premières observations de MM. Meyer et Stueber, M. Kolbe (1) voulant préparer l'acide acétique nitré, après plusieurs tentatives infructueuses, étudia l'action de l'azotite de potasse sur le monochloracétate de potasse. Le mélange des solutions des deux sels se colora en jaune sous l'influence de la chaleur, dégagea de l'acide carbonique, et bientôt une huile plus lourde que l'eau passa à la distillation. Le liquide ainsi obtenu bouillait à 101°, brûlait avec une flamme jaune et avait pour composition $C^2H^3(AzO^4)$. Ce produit, que M. Kolbe appelait *nitrocarbol* et dont il expliquait la production par la décomposition de l'acide nitroacétique préalablement formé, est identique au nitrométhane

$$\underset{\text{Acide nitracétique.}}{C^4H^3(AzO^4)O^4} = C^2O^4 + \underset{\text{Nitrométhane.}}{C^2H^3(AzO^4)}.$$

II. Parmi les composés nitrés de la série grasse, le nitrométhane, le nitréthane et le nitropropane ont été surtout étudiés.

— Le *nitrométhane* (2), dont nous avons indiqué ci-dessus la préparation et les propriétés, donne une combinaison sodique dont la solution aqueuse précipite un grand nombre de sels métalliques : le précipité formé avec le sublimé corrosif mérite d'être signalé à cause de ses propriétés explosives; un des chimistes qui l'ont étudié, M. Rilliet, a été blessé par une explosion survenue en agitant avec une baguette de verre le composé mercurique séché sur l'acide sulfurique.

On a cherché à utiliser le nitrométhane pour la synthèse de quelques composés plus riches en carbone, mais les résultats obtenus jusqu'ici sont peu importants.

— Deux nitropropanes ont été préparés (3).

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 427.

(2) V. Meyer et A. Rilliet, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 1029.

(3) V. Meyer et A. Rilliet, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 1029. — V. Meyer et C. Chojnacki, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 1034. — V. Meyer et J. Tscherniak, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 712.

L'iodure de propyle réagit énergiquement sur l'azotite d'argent; il est nécessaire d'ajouter du sable au mélange pour empêcher le sel de s'agglomérer. On termine la réaction au bain-mairie puis on distille au bain d'huile, enfin on sèche et on rectifie le produit d'abord lavé à l'eau. Le *nitropropane normal*, correspondant à l'alcool propylique normal, est le principal produit de la réaction; il est seulement mélangé d'un peu d'éther propyl-azoteux. Il constitue une huile limpide, mobile, incolore, insoluble dans l'eau, à peine plus lourde que ce liquide, bouillant de 122° à 127°. Comme le nitréthane, il se dissout dans la potasse et, sous l'influence de la soude alcoolique, il se prend en une masse solide blanche de nitropropane sodé normal $C^6H^6Na(AzO^4)$. Cette dernière détone par la chaleur, et se dissout dans l'eau en donnant une solution qui précipite la plupart des solutions métalliques.

Le nitropropane normal dissous dans son équivalent de potasse puis additionné goutte à goutte de brome, forme un composé huileux qui se sépare; le produit renferme du nitropropane normal monobromé distillant entre 155° et 160°, et du nitropropane normal bibromé bouillant à 185°. Le dérivé monobromé se dissout dans la potasse qui laisse insoluble le dérivé bibromé.

L'iodure d'isopropyle donne dans les mêmes conditions de l'*isonitropropane* correspondant à l'alcool isopropylique, et en même temps de l'éther isopropylazoteux. L'isonitropropane bout entre 112° et 117° et est d'ailleurs assez analogue au nitropropane normal. Toutefois le composé sodé qu'il produit est plus soluble dans l'alcool et dans l'eau que son insomère.

Dissous dans un équivalent de potasse et additionné ensuite de brome versé goutte à goutte, il est énergiquement attaqué et une huile dense, à odeur irritante, se sépare; le produit est le dérivé monobromé qui bout à 149° et est insoluble dans les alcalis.

— Le *nitréthane* est de tous ces composés celui qui a été le plus étudié (1).

---

(1) V. Meyer et A. Rilliet, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 1029. — V. Meyer et C. Chojnacki, *Berichte der deutschen*

En ajoutant goutte à goutte du brome à une solution aqueuse ou potassique de sodium-nitréthane jusqu'à coloration jaune persistante et en ayant soin de refroidir, il se sépare une huile dense constituée par un mélange de nitréthane inaltéré et de *nitréthane bromé* $C^4H^4Br(AzO^4)$ bouillant entre 145° et 155°. Ce corps traité par la potasse ne donne pas l'alcool nitré, comme on aurait pu le croire

$$C^4H^4Br(AzO^4) + KHO^2 = C^4H^5(AzO^4)O^2 + KBr;$$

le mélange s'échauffe, jaunit et ne tarde pas à se transformer en une bouillie cristalline. Il se produit ainsi un composé potassique détonant énergiquement quand on le chauffe et dont la solution elle-même détone avec violence au contact d'une baguette de verre chauffée au rouge. Avec les autres bases comme avec la potasse, le bromonitréthane se conduit comme un acide. En même temps que le bromonitréthane, il se forme encore un dérivé bibromé $C^4H^3Br^2(AzO^4)$, mais ce corps ne peut se séparer par distillation du mélange huileux; on l'obtient en traitant ce dernier par une solution de potasse qui dissout le nitréthane et le nitréthane bromé en laissant insoluble le nitréthane bibromé. Ce dernier constitue une huile dense, mobile, bouillant entre 162° et 164°.

On pouvait espérer produire certains dérivés nitrés plus condensés en faisant agir les iodures et bromures organiques sur les dérivés métalliques du nitréthane, le sodium-nitréthane par exemple; mais les résultats peu nombreux obtenus dans cette voie ne sont pas conformes aux prévisions et doivent être étudiés avec plus de détails.

L'acide sulfurique fumant agit à chaud sur le nitréthane; il se forme de l'acide éthylène disulfureux $C^4H^4(S^2H^2O^6)^2$. L'acide sulfurique ordinaire dissout d'abord le nitréthane, puis une réaction tumultueuse se déclare; on trouve dès lors dans le produit de l'acide acétique et un peu d'un acide sulfoconjugué qui prend naissance en plus grande quantité par l'action à froid de l'acide sulfurique fumant (1). Nous reviendrons sur cette réaction.

---

chemischen Gesellschaft, t. V, p. 1034. — V. Meyer et C. Nurster, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 24.

(1) V. Meyer et C. Wurster, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1168.

III. Les dérivés nitrés de la série grasse offrent un nouvel exemple de différences entre les réactions de la potasse et celles de la soude ; cette particularité a été pour M. Meyer l'origine de découvertes importantes.

En opérant en effet avec la potasse alcoolique comme avec la soude alcoolique, on n'arrive pas à préparer un composé potassé analogue au dérivé sodé qu'on vient de voir être si facile à obtenir. La potasse alcoolique réagit cependant sur le nitréthane, car l'addition d'un acide ne peut plus séparer le nitréthane, et si l'on agite avec de l'éther la liqueur acidulée, il se dissout dans le véhicule, mais en très-petite quantité, un acide remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise (1). Un peu d'acide acétique a pris naissance en même temps. Pensant que l'azotite de potasse qui se forme par l'action de la potasse sur le nitréthane peut ensuite entrer en réaction et concourir à la production du nouvel acide que l'analyse avait montré plus riche en azote que le nitréthane, M. Meyer fit agir de l'azotite de potasse sur le nitréthane et parvint ainsi à préparer en grande quantité l'acide nouveau en question. L'opération s'effectue facilement. On dissout du nitréthane dans de la potasse ou de la soude et l'on ajoute une solution d'azotite de potasse ; le mélange étant fait, à équivalents égaux, on neutralise par l'acide sulfurique, l'on ajoute un excès d'acide jusqu'à disparition de la couleur rouge et on agite avec de l'éther ; ce dernier évaporé laisse l'acide comme résidu. La distillation de l'éther altérant le produit, on peut enlever celui-ci à l'éther en reformant le sel de potasse par agitation avec de l'eau acidulée et se servir de nouveau du dissolvant ; réunissant enfin tout le sel de potasse obtenu dans plusieurs traitements, on l'acidule et l'on épuise par une petite quantité d'éther qu'on laisse évaporer. Le produit recristallisé dans l'eau a pour formule $C^4H^4Az^2O^6$, et constitue, d'après l'auteur, un acide anhydre. Le sel potassique ou sodique de cet acide serait engendré par l'union du nitréthane potassé ou sodé avec l'azotite de potasse

$$\underset{\text{Nitrithane sodé.}}{C^4H^4Na(AzO^4)} + \underset{\text{Azotite.}}{AzKO^4} = C^4H^4NaKAz^2O^8.$$

(1) V. Meyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1494.

La combinaison ainsi formée se décompose quand on ajoute de l'acide sulfurique; celui-ci s'unissant aux bases et mettant en liberté l'acide $C^4H^6Az^2O^8$, ce dernier perdrait immédiatement H^2O^2 et se transformerait en anhydride soluble dans l'éther et facilement cristallisable. *L'anhydride éthylnitrolique* (1) constitue des beaux prismes orthorhombiques transparents et brillants, colorés en jaune pâle, très-solubles dans l'eau chaude et cristallisant facilement par le refroidissement, peu solubles dans l'eau froide, formant des solutions acides et sucrées, fusibles à 81-82° en se décomposant. Les alcalis les dissolvent en se colorant en rouge foncé.

Cette dernière réaction permet d'établir que l'acide nitrolique ne prend naissance que lorsqu'on acidule la liqueur; celle-ci, en effet, reste incolore tant qu'on n'a pas fait agir un acide, devient rouge par addition limitée de ce dernier qui, ajouté en excès, la décolore, l'acide éthylnitrolique n'étant pas coloré comme les éthylnitrolates.

Les *éthylnitrolates* sont mal déterminés et n'ont pu être obtenus purs. Les précipités que forme l'acide éthylnitrolique dans les acétates de plomb ou d'argent se décomposent très-rapidement en donnant des azotites.

On a vu que la chaleur altère l'acide éthylnitrolique dès 80°. La décomposition est tumultueuse et s'opère d'après la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide éthylnitrolique.}}{2C^4H^4Az^2O^6} = \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^4H^4O^4} + AzO^4 + Az^2.$$

Toutefois cette décomposition ne s'effectue pas en présence de l'eau, même à l'ébullition, si ce n'est sous l'influence des alcalis. L'hydrogène naissant fourni par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique n'agit pas sur l'acide éthylnitrolique. L'amalgame de sodium l'attaque au contraire très-vite et l'on doit modérer la réaction en refroidissant; la réaction est la suivante :

$$C^4H^4Az^2O^6 + H^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzHO^4 + AzH^3.$$

(1) V. Meyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 425.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide éthylnitrolique en acide acétique et protoxyde d'azote

$$C^4H^4Az^2O^6 = C^4H^4O^4 + Az^2O^2.$$

— Les mêmes faits se reproduisent avec le nitropropane normal (1).

La réaction est tellement nette dans cette circonstance qu'avec un décigramme de nitropropane normal on peut voir nettement la réaction caractéristique de la formation des acides nitroliques et obtenir des aiguilles soyeuses d'acide propylnitrolique. Le mode opératoire donnant les meilleurs résultats consiste à délayer le nitropropane normal dans dix fois son volume d'eau, saturer la liqueur d'acide nitreux, sursaturer par la potasse caustique, ajouter de l'acide sulfurique jusqu'à coloration rouge puis décoloration. L'acide propylnitrolique forme des prismes d'un jaune pâle, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, doués de fluorescence bleue. Il fond à 60° et se décompose presque aussitôt en acide propionique, azote et vapeurs nitreuses. La même décomposition s'opère aussi à la température ordinaire, mais avec lenteur.

— Le pseudo-nitropropane donne des résultats très-différents. La liqueur traitée par l'acide sulfurique devient bleue et abandonne à l'éther un produit blanc peu abondant. Le même produit se précipite quand on ajoute de l'acide sulfurique à du pseudo-nitropropane mélangé d'azotite de potasse. Le nouveau corps est incolore, mais donne dans l'alcool ou le chloroforme des solutions bleues. Il est insoluble dans l'eau, les acides et alcalis, fort peu soluble dans l'éther. Sa composition est la même que celle de l'acide propylnitrolique $C^6H^6Az^2O^6$, mais ce n'est pas un acide. Les auteurs le nomment *propyl-pseudo-nitrol*. Il fond à 76°, mais bleuit dès 73°, et s'altère à cette température. L'hydrogène produit par l'amalgame de sodium, agissant sur sa solution alcoolique, décolore celle-ci et donne de l'azotite de soude. Oxydé par l'acide chromique en présence de l'acide acétique cristallisable, il forme un nouveau composé

---

(1) V. Meyer et J. Locher, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 670 et t. VII, p. 786. — V. Meyer et J. Tscherniak, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 712.

le dinitropropane $C^6H^6(AzO^4)^2$. Ce dernier constitue des cristaux translucides, sublimables à la température ordinaire, insolubles dans l'eau et les alcalis, très-solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, fusibles à 53° en donnant un liquide qui distille sans altération à 185° (1).

IV. De ce qui précède il résulte que, tout au moins dans la série propylique, il existe une différence considérable, au point de vue de la réaction produisant les acides nitroliques, entre l'alcool normal et l'alcool secondaire : le premier fournit un acide nitrolique et le second un pseudonitrol. Il était nécessaire de vérifier si tous les alcools secondaires conduisent à un résultat analogue et donnent des *pseudo-nitrols* (2). Une expérience faite sur le nitrobutane dérivé de l'alcool pseudo-butylique a confirmé cette prévision : le butyl-pseudo-nitrol obtenu ainsi est très-analogue à son homologue propylique; incolore, il donne en fondant à 58° un liquide bleu, et il se dissout dans l'alcool et l'éther chauds ainsi que dans le chloroforme en formant des solutions bleues; enfin il n'est pas acide.

On est ainsi amené à poser la question de savoir comment se conduiront les dérivés nitrés correspondant aux alcools tertiaires. Or M. Tscherniak a constaté (3) que le nitrobutane tertiaire ne donne ni acide nitrolique, ni pseudo-nitrol.

V. Ces observations fournissent un moyen de faire la diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires de la série grasse (4). L'éther iodhydrique de l'alcool à classer étant chauffé avec de l'azotite d'argent sera transformé en composé nitré. Celui-ci sera lui-même traité par un mélange de potasse et d'azotite de potasse; s'il se produit après addition d'acide sulfurique

(1) V. Meyer et J. Locher, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1506 et 1613.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 962.

(3) V. Meyer et J. Locher, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1510.

(4) Voir aussi Eug. Demole, *Sur la constitution du nitrobutane*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 790. — J. Tsherniak, *Sur les substitutions dans les dérivés nitrés de la série grasse*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 916. — J. Tscherniak, *Sur le nitrobutane tertiaire*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 962.

une coloration rouge, il s'est formé un acide nitrolique et l'alcool est dès lors un alcool primaire. Si la coloration est bleue, il s'est formé un pseudo-nitrol et l'alcool est secondaire. Enfin si le produit est incolore, il ne s'est produit ni acide nitrolique, ni pseudo-nitrol, et l'alcool est tertiaire.

VI. Les acides nitroliques peuvent d'ailleurs être obtenus par une autre réaction qui est fort importante, parce qu'elle fournit des renseignements sur la constitution des composés en question (1).

On a vu plus haut que l'action du brome sur le nitréthane forme, entre autres composés, la nitréthane bibromé (2). Si l'on fait agir l'oxyammoniaque sur ce dérivé bromé, l'acide éthylnitrolique prend naissance :

$$C^4H^3Br^2(AzO^4) + AzH^3O^2 = 2HBr + C^4H^4Az^2O^6.$$

On doit employer un excès d'oxyammoniaque suffisant pour neutraliser l'acide bromhydrique produit. On opère de la manière suivante. On abandonne pendant douze heures un mélange de nitréthane bibromé, d'alcool et d'oxyammoniaque aqueuse. Après ce temps, on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu et l'on agite avec de l'éther pour enlever l'acide nitrolique produit.

— Inversement l'acide éthylnitrolique peut, sous certaines influences, et notamment par réduction, engendrer de l'oxyammoniaque. Dans ce cas, l'action de l'hydrogène doit être modérée, sans quoi l'oxyammoniaque se transforme elle-même en ammoniaque. Si l'on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dilué à une bouillie d'acide éthylnitrolique mélangée de grenaille d'étain, la réaction s'opère bien et l'on obtient comme produits de l'acide acétique et du chlorhydrate d'oxyammoniaque

$$C^4H^4Az^2O^6 + H^2 + H^2H^2 = C^4H^4O^4 + 2AzH^3O^2.$$

— D'ailleurs les carbures nitrés eux-mêmes donnent des réactions du même genre.

---

(1) V. Meyer et J. Locher, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1137.

(2) Voir aussi V. Meyet, *Sur la préparation du dibromonitréthane*, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1313.

Ainsi le nitréthane (1) peut, en se décomposant, dans certaines conditions produire de l'oxyammoniaque. A 100°, l'acide chlorhydrique ordinaire décompose complétement le nitréthane en acide acétique et oxyammoniaque; vers 140°, la réaction s'effectue très-rapidement.

$$C^4H^5AzO^4 + H^2O^2 = AzH^3O^2 + C^4H^4O^4.$$

Les dérivés nitrés correspondant aux alcools normaux se conduisent tous comme le nitréthane; il n'en est pas ainsi pour les alcools secondaires.

Ces faits expliquent certaines propriétés des dérivés nitrés. L'acide phosphoreux transforme le nitréthane en acide acétique et ammoniaque (2); le nitréthane se dédouble comme sous l'influence de l'acide chlorhydrique mais l'oxyammoniaque formée se trouve réduite à l'état d'ammoniaque par l'acide phosphoreux qui s'oxyde à ses dépens.

— D'autres réactions établissent encore les rapports étroits qui existent entre l'oxyammoniaque et les dérivés nitrés de la série grasse, réactions conduisant à dire, d'une manière générale, que par réduction ces dérivés sont transformés en composés amidés.

Toutefois la réduction du dinitropropane par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique donne de l'acétone et du chlorhydrate d'oxyammoniaque

$$C^6H^6(AzO^4)^2 + H^8 = C^6H^6O^2 + 2AzH^3O^2 + H^2O^2.$$

— On voit que si la découverte des dérivés nitrés de la série grasse est encore trop récente pour qu'il soit possible d'établir définitivement la fonction chimique de ces composés, les faits connus suffisent pour séparer nettement ces composés des corps nitrés aromatiques auxquels on les a comparés tout d'abord.

E. JUNGFLEISCH.

(1) V. Meyer et J. Locher, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 215 et 219.

(2) A. Geuther, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1620.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Méthode générale d'analyse du tissu des végétaux; par M. E. Frémy (1).

L'étude des *substances organiques*, qui est poursuivie aujourd'hui avec tant de succès par un grand nombre de chimistes, ne doit pas faire oublier celle des *corps organisés*, que l'on a jusqu'à présent négligée et qui, cependant, offre un intérêt réel, car elle fait connaître des composés *qui sont indispensables à l'accomplissement des fonctions vitales.*

Les *Mémoires de chimie organique*, que j'ai publiés depuis l'année 1846, appartiennent à ce dernier ordre de recherches; ils ont eu pour but d'établir la composition chimique du tissu des végétaux, et m'ont conduit à une méthode générale d'analyse organique immédiate qui me permet d'isoler et même de doser les principes différents qui constituent le squelette d'un végétal. C'est cette méthode générale que l'Académie me permettra de résumer devant elle, en lui rappelant que, dans ces recherches d'analyse immédiate, j'ai toujours pris pour guide les travaux classiques de notre illustre confrère M. Chevreul.

L'analyse immédiate des tissus des végétaux présentait une difficulté que tous les chimistes comprendront; elle avait, en effet, pour but de déterminer la composition d'un tissu qui est composé d'éléments insolubles dans les dissolvants neutres, et de continuer son analyse au delà du point où d'habitude elle s'arrête ou devient impuissante, faute de méthodes certaines pour les séparations et les dosages des corps insolubles.

Cependant, en faisant usage avec mesure de quelques réactifs énergiques, j'ai été assez heureux pour résoudre la question que je m'étais proposée, et j'affirme que, si un botaniste veut bien soumettre à mon examen le tissu végétal le plus complexe, je déterminerai facilement sa composition, et j'isolerai les principes qui le composent : en un mot, je ferai l'analyse immédiate d'un tissu, tel que celui qui constitue le bois, comme, en chimie minérale, nous faisons l'analyse d'un minerai.

(1) Mémoire présenté à l'Académie des sciences.

Ce n'est pas devant l'Académie qu'il est utile de faire ressortir l'importance de cette question d'analyse chimique qui intéresse à la fois l'anatomie végétale, la chimie pure et ses applications industrielles : lorsque, en effet, la composition du squelette des végétaux sera bien connue, on pourra suivre l'apparition et le développement des principes qui le constituent; il sera facile alors d'apprécier leurs transformations ou le rôle qu'ils jouent dans la végétation et de guider les différentes industries qui cherchent aujourd'hui à préparer l'alcool et la pâte à papier avec le bois ou la paille.

L'analyse chimique des tissus doit également venir en aide aux botanistes qui s'occupent d'anatomie végétale; on sait aujourd'hui que les déterminations microscopiques seraient absolument insuffisantes si elles n'étaient pas contrôlées par l'étude des caractères chimiques qui appartiennent aux éléments constituants de ces tissus : l'observateur qui négligerait dans ce cas les enseignements que la chimie peut lui donner s'exposerait aux plus graves erreurs.

Avant de doser les corps divers qui forment un tissu végétal, j'ai dû les isoler d'abord à l'état de pureté et déterminer leurs caractères.

Il est résulté des recherches d'analyse qualitative que les principaux tissus des végétaux, après leur épuisement par les dissolvants neutres, sont constitués par l'*association organique* des corps suivants : 1° les corps cellulosiques (cellulose, paracellulose, métacellulose) ; — 2° la vasculose ; — 3° la cutose ; — 4° la pectose ; — 5° le pectate de chaux ; — 6° les substances azotées ; — 7° les matières minérales diverses.

Ce premier point étant établi, je me suis appuyé, dans la détermination analytique de chacun de ces éléments des tissus végétaux, sur leurs propriétés générales que j'avais constatées précédemment et que je rappellerai ici.

Corps cellulosiques. — Je fais rentrer dans ce groupe les éléments du tissu des végétaux qui se dissolvent sans coloration dans l'acide sulfurique bihydraté, en produisant de la dextrine et du sucre, qui ne sont pas sensiblement altérés par les dissolutions alcalines et qui résistent pendant longtemps à l'action des oxydants énergiques.

Le réactif de Schweitzer, c'est-à-dire le composé ammoniaco-cuivrique bien connu des chimistes, m'a permis de distinguer, parmi les corps cellulosiques, au moins trois variétés différentes, que je désignerai sous des noms particuliers pour éviter toute confusion.

1° *La cellulose*. — Je conserve ce nom, donné par Payen, au corps cellulosique qui se dissout immédiatement dans le réactif cuivrique; il constitue en grande partie les poils de la graine du cotonnier et le tissu utriculaire de certains fruits.

2° *La paracellulose*. — Ce corps cellulosique ne se dissout dans le réactif cuivrique qu'après l'action des acides; c'est lui qui forme les tissus utriculaires de certaines racines et les cellules épidermiques des feuilles.

3° *La métacellulose*. — Cette variété de corps cellulosiques est insoluble dans le réactif cuivrique, même après l'action des acides : elle se rencontre principalement dans les tissus des champignons et des lichens : c'est la *fungine* de Braconnot.

Dans l'analyse du tissu des végétaux, pour déterminer la première variété de cellulose, je fais usage directement du réactif cuivrique : pour apprécier la seconde, le réactif cuivrique n'est employé qu'après l'action des acides; quant à la métacellulose, je la détermine au moyen de l'acide sulfurique bihydraté qui la dissout.

Lorsque je veux apprécier, dans un tissu végétal, la proportion totale des corps cellulosiques, sans distinguer les unes des autres leurs différentes variétés, je traite immédiatement le tissu par l'acide sulfurique bihydraté qui opère leur dissolution.

La vasculose. — J'ai désigné sous ce nom la substance qui constitue en grande partie les vaisseaux et les trachées. La vasculose accompagne ordinairement, dans les tissus des végétaux, les corps cellulosiques, mais elle en diffère complétement par sa composition et ses propriétés. Elle contient plus de carbone et moins d'hydrogène que la cellulose; c'est elle qui, dans les tissus des végétaux, soude et réunit les cellules et les fibres. Elle se présente quelquefois à l'extérieur des tissus, sous la forme d'une membrane résistante continue et cornée.

On peut dire que c'est la vasculose qui forme la partie lourde des tissus ligneux. Elle est abondante dans les bois durs

et dans les concrétions pierreuses des poires; les coquilles de noix et de noisettes, les noyaux d'abricots en contiennent souvent plus de la moitié de leur poids.

La vasculose est insoluble dans l'acide sulfurique bihydraté et dans le réactif cuivrique : elle ne se dissout pas à la pression ordinaire, dans les dissolutions alcalines, mais elle entre en dissolution dans ces mêmes liqueurs alcalines, lorsqu'on fait agir la pression. Cette propriété importante est utilisée dans la fabrication du papier de paille et de bois. La vasculose se dissout rapidement dans les corps oxydants, tels que l'eau de chlore, les hypochlorites, l'acide azotique, l'acide chromique, les permanganates, etc. Les oxydants, avant de dissoudre la vasculose, la changent en un acide résineux soluble dans les alcalis.

C'est sur l'ensemble de ces propriétés que j'ai basé la détermination analytique de la vasculose.

Lorsque, dans l'analyse d'un tissu végétal complexe, je veux séparer la vasculose d'avec les corps cellulosiques, j'ai recours à l'acide sulfurique bihydraté, qui ne dissout que les corps cellulosiques et laisse la vasculose à l'état insoluble. Le réactif cuivrique exerce la même action.

Lorsqu'au contraire je veux dissoudre la vasculose et doser directement les corps cellulosiques, je soumets, à froid, pendant plusieurs heures, le tissu organique à l'action de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, qui n'agit pas d'une manière sensible sur les corps cellulosiques, tandis qu'il transforme la vasculose en acide résineux jaune, soluble dans les alcalis. Je reprends alors le tissu par une dissolution alcaline qui dissout l'acide jaune que l'acide azotique a produit, et qui laisse les corps cellulosiques à l'état de pureté.

La cutose. — J'ai donné ce nom à la substance qui constitue la membrane fine et transparente que les parties aériennes des végétaux présentent à la surface : c'est l'association de la cutose et de la vasculose qui forme ce tissu que M. Chevreul a si bien caractérisé et qu'il a décrit sous le nom de *subérine*.

La cutose présente quelques caractères communs avec la vasculose : elle résiste comme elle à l'action de l'acide sulfurique bihydraté; mais elle en diffère par sa solubilité, à la

pression ordinaire, dans les dissolutions étendues ou carbonatées de potasse et de soude. Elle contient plus d'hydrogène et de carbone que la vasculose. En outre, la cutose soumise à l'action de l'acide azotique produit de l'acide subérique, comme je l'ai constaté avec M. Urbain; cette propriété n'appartient pas à la vasculose.

Dans le dosage de la cutose ou dans sa séparation d'avec les corps cellulosiques et d'avec la vasculose, je fais usage d'abord du réactif cuivrique et ensuite de la potasse, agissant à la pression ordinaire ou sous-pression; le premier réactif dissout les corps cellulosiques, le second attaque la cutose, et le dernier opère la dissolution de la vasculose.

La pectose. — Ce corps est celui que j'ai étudié dans des mémoires précédents; il est insoluble dans l'eau, mais il devient soluble et se transforme en *pectine*, par l'action des acides étendus.

Pour reconnaître et même pour doser la pectose qui se trouve ordinairement dans les tissus utriculaires des fruits et des racines, il suffit de soumettre, à chaud, le tissu organique à l'action de l'acide chlorhydrique étendu; il se forme alors de la pectine qui entre en dissolution dans l'eau et que l'on peut précipiter par l'alcool.

Le pectate de chaux. — Ce sel est souvent la base d'un tissu qui se présente sous la forme d'une membrane continue servant, comme dans la moelle de certains arbres, à relier les cellules entre elles : ce qui le prouve, c'est qu'en décomposant, par un acide, ce pectate de chaux, le tissu se désagrége immédiatement et les cellules sont mises en liberté.

Pour déterminer le pectate de chaux contenu dans les tissus des végétaux, je les traite à froid par l'acide chlorhydrique étendu, qui décompose le pectate de chaux, dissout la chaux et laisse l'acide pectique à l'état insoluble; le résidu est repris par une dissolution étendue de potasse qui forme un pectate soluble que l'on décompose par les acides.

Quant aux corps azotés et aux substances inorganiques qui se trouvent dans les tissus, je n'insiste pas ici sur leur dosage, parce qu'il se fait par les méthodes ordinaires. Les corps azotés

sont dissous dans les alcalis et les substances inorganiques se trouvent dans les cendres après la calcination.

Telle est la marche à suivre dans l'analyse du tissu des végétaux ; je la résumerai en l'appliquant à l'analyse du tissu végétal le plus complexe, qui est le tissu ligneux dans lequel on peut rencontrer à la fois les corps cellulosiques, la vasculose, la cutose, la pectose et le pectate de chaux ; on reconnaîtra que quelques réactifs suffisent pour isoler ces différents principes immédiats, et que ces réactifs sont précisément ceux qui servent dans l'analyse minérale.

« L'acide chlorhydrique étendu et froid décompose le pectate de chaux et met l'acide pectique en liberté, que l'on peut doser alors facilement au moyen des alcalis.

« L'acide chlorhydrique étendu et bouillant transforme la pectose en pectine que l'on précipite par l'alcool.

« Le réactif ammoniaco-cuivrique dissout la cellulose.

« L'acide chlorhydrique bouillant rend la paracellulose soluble dans le réactif cuivrique.

« L'acide sulfurique bihydraté dissout les corps cellulosiques.

« La potasse étendue et bouillante dissout la cutose.

« La potasse sous pression opère la dissolution de la vasculose.

« L'acide azotique étendu rend la vasculose soluble dans les dissolutions alcalines. »

Cette méthode d'analyse étant trouvée, il s'agissait de l'appliquer à l'étude des différents organes qui constituent les végétaux. Pour exécuter ce long travail, j'ai eu recours à la collaboration des chimistes qui sont attachés à mon laboratoire du jardin des plantes.

Déjà, en 1868, j'ai publié avec M. Terreil des résultats d'analyses de différents bois. MM. Maudet et Girard ont exécuté ensuite, dans mon laboratoire, des recherches fort intéressantes sur la moelle des arbres et sur les mucilages.

Aujourd'hui je suis en mesure de publier, en collaboration avec M. Urbain, un travail sur la vasculose et sur les principaux organes des végétaux. Dans ces dernières recherches, la plus grande part revient à M. Urbain.

Nouvelles recherches sur les phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension; par M. Berthelot.

Dans une première série d'essais, j'emploie une machine de Holtz; l'électricité positive développée sur un conducteur se recombine continuellement, sous forme d'étincelles, avec l'électricité contraire de l'excitateur vertical; celui-ci communique par un fil de platine soudé dans le verre avec l'armature interne d'un tube fermé à la lampe, sorte de bouteille de Leyde qui renferme les gaz et autres corps destinés à la réaction chimique; par suite, cette armature se trouve chargée aussi d'électricité positive. L'armature externe du même tube est reliée métalliquement avec l'armature externe d'un second tube semblable, dont l'armature interne est chargée d'autre part et par le même artifice d'électricité négative, au moyen d'étincelles de même longueur fournies par le second conducteur de la machine. Aucune étincelle ne peut d'ailleurs se produire dans l'intérieur même des tubes, dont l'armature interne se charge et se décharge incessamment, mais toujours avec une même électricité pour chacun d'eux; le potentiel est variable jusqu'à une limite maxima, la durée des alternatives n'étant autre que l'intervalle de deux étincelles consécutives, lequel varie d'ailleurs en sens inverse de leur longueur.

2. L'ozone se forme pareillement sous l'*influence des deux électricités*, l'oxygène dans chaque tube n'étant en contact qu'avec l'armature interne. Les proportions en sont variables. Cependant l'électricité positive produit plus d'ozone dans la plupart des cas; mais cet effet peut tenir à quelque circonstance accidentelle, telle que la déperdition inégale des deux electricités et l'étendue trop grande des aigrettes positives. Afin de décider la question, j'ai opéré simultanément sur deux couples de tubes semblables, renfermant de l'oxygène pur et une armature de platine. Une série continue de fortes étincelles ayant agi par influence pendant six heures, j'ai dosé l'ozone dans l'un des tubes positifs et dans un tube négatif correspondant; puis j'ai interverti les liaisons des deux autres tubes, de façon à y

renverser le signe de l'électricité. Voici les nombres obtenus (1) :

1er tube électrisé + pendant 6^h.	Ozone formé	: 6,7 p. 100	de l'oxygène primitif.
1er tube électrisé — pendant 6^h.	»	: 5,3	»
1er tube électrisé + pendant 6^h Le même — pendant 6^h	»	: 8,0	»
2e tube électrisé + pendant 6^h Le même — pendant 6^h	»	: 8,5	»

Il résulte de ces chiffres que les effets successifs des deux électricités se sont ajoutés semblablement et jusque vers une limite (8 à 8,5 centièmes).

Disons encore que cette limite n'a pas été dépassée dans les conditions de mes essais : ce qui paraît indiquer l'existence d'un certain équilibre chimique entre l'oxygène primitif et l'oxygène modifié, même indépendamment de toute élévation notable de température. Si l'on ajoute à l'avance de l'acide arsénieux dans les tubes, de façon à détruire à mesure l'ozone, la proportion d'oxygène transformé dans un temps donné est plus considérable, soit de moitié environ dans un essai simultané avec le précédent. A la longue, tout l'oxygène disparaîtrait, comme l'ont observé MM. Frémy et Becquerel : c'est la contre-épreuve de l'existence d'un certain équilibre chimique.

3. *Tension électrique.* — C'est seulement sous l'influence des fortes décharges que l'ozone se forme en abondance ; ce qui est conforme aux observations antérieures. Avec des étincelles longues de 1 centimètre et un condensateur, on obtient, par influence et après six heures, 5 à 6 p. 100 d'ozone ; tandis qu'avec des étincelles de $\frac{1}{2}$ millimètre, au bout du même temps et malgré le nombre bien plus grand de ces étincelles, la dose d'ozone formé par influence ne surpasse pas 1 à 2 millièmes. Cependant il semble y avoir là plutôt un grand ralentissement de l'action qu'une suppression absolue. En tout cas, la proportion d'ozone décroît bien plus vite que la longueur de l'étincelle, longueur qui règle l'intensité de l'influence.

(1) J'ai titré l'ozone en l'absorbant par l'acide arsénieux ; on ajoute un excès de permanganate, puis une grande quantité d'acide sulfurique étendu de 2 à 3 volumes d'eau, et un léger excès d'acide oxalique on détruit aussitôt ce dernier par le permanganate jusqu'à coloration. Ce procédé accuse à un vingtième de milligramme près l'oxygène fixé.

4. *Composés nitreux.* — Dans aucune des expériences faites par influence à l'aide de la machine de Holtz, je n'ai pu constater la moindre trace de composés nitreux, en opérant avec l'azote et l'oxygène, secs ou humides, et cela bien que les procédés d'essais permissent d'en accuser $\frac{1}{50}$ de milligramme et moins. Avec l'effluve des appareils Ruhmkorff, c'est seulement sous les plus fortes tensions que j'ai pu en observer des traces. Ce n'est guère que sur le trajet même des étincelles et à la faveur de la haute température qu'elles développent que les composés nitreux prennent naissance.

5. *L'acétylène*, au contraire, se manifeste en quantité notable dans les vapeurs des composés organiques, enfermés avec l'azote dans des tubes qui contiennent une armature métallique, influencée par les décharges de la machine de Holtz. Sous de fortes tensions, avec l'électricité tant positive que négative et au bout de quelques heures, l'éther fournit beaucoup d'acétylène, la benzine moins: inégalité qui se retrouve dans la production de l'acétylène par l'action de la chaleur sur ces deux corps. Qnand les tensions sont diminuées (influence des étincelles de $\frac{1}{2}$ millimètre), il n'apparaît que des traces presque insensibles d'acétylène. Ces effets sont parallèles aux faits observés pour l'ozone.

6. *L'absorption de l'azote par les composés organiques* s'opère également sous l'influence des deux électricités; elle a lieu tout aussi nettement avec les tensions les plus faibles qu'avec les tensions les plus fortes, mais dans un temps plus long. Elle a été vérifiée, soit en laissant les armatures d'argent ou de platine en contact avec le gaz, soit en isolant celui-ci entre deux surfaces de verre. Elle est très-marquée, même avec ces faibles tensions qui ne fournissent plus que des traces douteuses ou nulles d'ozone et d'acétylène. En même temps que les composés azotés fixes dont j'ai déjà parlé, il ne se forme ni trace d'ammoniaque, ni trace d'acide azotique ou azoteux, ni trace d'acide cyanhydrique; la forme de ce dernier corps par l'azote libre exige la haute température de l'étincelle, de même et d'une façon plus marquée encore que la formation des composés nitreux.

En opérant dans des conditions comparatives et avec de très-

faibles tensions, on a trouvé la fixation de l'azote surtout abondante avec le papier, moindre avec l'éther et bien moindre encore avec la benzine : diversité qui répond à la stabilté inégale de ces principes et à la nature des principes azotés qui en dérivent. Avec le papier, notamment, il se produit à la fois des composés azotés insolubles, très-peu colorés, qui restent sur la fibre ligneuse, et des corps azotés solubles et presque incolores, qui se condensent sur la lame de platine : ces derniers renferment de telles doses d'azote qu'ils fournissent de l'ammoniaque libre, bleuissant le tournesol, par la seule action de la chaleur, même sans aucune addition de la chaux sodée.

7. Les expériences que je viens de décrire définissent mieux les conditions générales des réactions chimiques produites par l'effluve ; mais elles ne décident pas d'une manière nette les effets de la tension électrique, dégagée de toute complication. En effet, celle-ci change continuellement pendant l'intervalle des étincelles et entre des limites qui varient de plusieurs milliers de Daniell. Quelle est l'influence de ces variations incessantes et des alternatives brusques qui les accompagnent ? Les réactions chimiques sont-elles déterminées par le fait même de ces alternatives et des chocs et des vibrations moléculaires qui en résultent? ou bien peuvent-elles être produites par une simple différence de potentiel, par une simple orientation des molécules gazeuzes, sans qu'il y ait ni courant voltaïque proprement dit, comme avec une pile fermée ; ni élévation de température, comme avec l'étincelle; ni variations brusques et incessantes de tension, comme avec l'effluve développée par les machines de Holtz ou de Rhumkorff?

Pour résoudre ces questions, j'ai entrepris un grand nombre d'expériences : par exemple, j'ai opéré avec une pile, *sans fermer le circuit*, le pôle positif d'*un seul élément* Leclanché étant mis en communication avec une des armatures de mes tubes, et le pôle négatif avec l'autre armature ; les deux armatures demeuraient séparées par les épaisseurs du verre et de la couche gazeuse, dont la somme était égale à un millimètre environ. Dans ces conditions, il n'y a pas de courant sensible et tout se réduit à l'établissemant d'une différence constante de potentiel entre les deux armatures, cette différence étant me-

surée par la force électromotrice d'un élément Leclanché (1 ½ Daniell environ).

Mes essais ne sont pas encore terminés : je dirai seulement que les observations déjà faites me paraissent établir la formation de l'ozone et la fixation de l'azote sur les composés organiques. J'y reviendrai prochainement.

Titrage des engrais azotés; par M. le professeur HOUZEAU.

On sait que les travaux de MM. Boussingault et Payen, sur la composition des engrais, ont conduit ces chimistes à prendre pour base de la valeur relative des matières fertilisantes leur teneur en azote.

L'importance qu'ont prise, dans ces dernières années, la fabrication, la vente et même la falsification des engrais, appelait une réforme dans les procédés d'analyse suivis pour le dosage de l'azote, lesquels procédés, on le sait, ne pouvaient guère être appliqués que par des chimistes de profession.

L'appareil que je présente sous le nom d'*azotimètre* répond

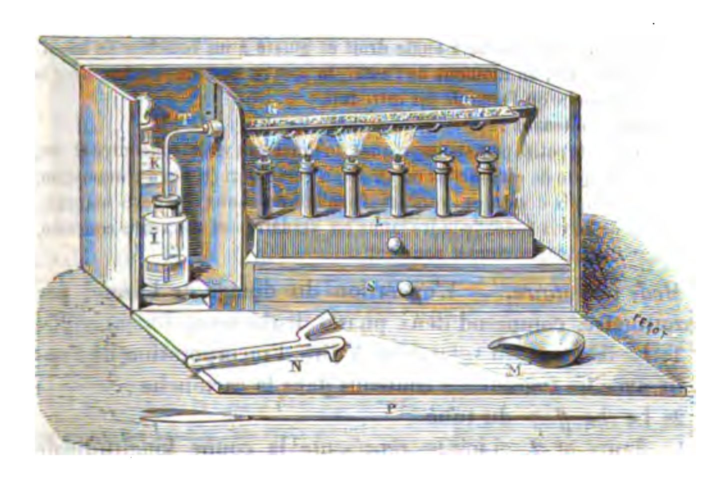


Fig. 1.

à tous les besoins. Il est simple, d'un maniement aussi facile

que rapide et d'une précision qui égale celle obtenue par le procédé ordinairement employé dans les laboratoires de chimie agricole. (Méthode de MM. Will et Warentrapp, perfectionnée par M. Péligot. — Chaux sodée et acide titré.)

Il se compose (*fig.* 1) (1) d'une boîte qui mesure 0m,40 de longueur, 0m,12 de profondeur et 0m,20 de hauteur; elle s'ouvre dessus et latéralement à la manière de certaines boîtes à gants, ce qui permet d'exécuter l'opération dans la boîte elle-même.

L'azotimètre renferme :

K Flacon d'acide azotimétrique titré, dont un dixième de centimètre cube correspond à *un* milligramme d'azote.

N Burette graduée, dont l'orifice capillaire, à la manière des compte-gouttes, ne permet la chute que d'une seule goutte à la fois. Cette burette est divisée en dixièmes de centimètre cube représentant chacun *un* milligramme d'azote.

I Col droit qu'on remplit de 100 centimètres cubes d'eau, autant que possible distillée, destinés à absorber toute l'ammoniaque.

O Baguette de verre.

L Lampe à alcool à six becs ou une lampe à gaz à six becs. (système Wisnegg).

VV Tringle en fer avec crochets attenant à la boîte et supportant une gouttière mobile GG, en clinquant, où s'opère le chauffage du tube R (cartouche).

P Tige métallique terminée par une pince.

T Tube en verre courbé à angle droit et ajusté à un bouchon de caoutchouc qui, au moment de l'essai, le met en communication avec la cartouche où l'engrais est introduit.

S Tiroir contenant :

Boîte de petits papiers imprégnés de tournesol violet concentré et sec;

Une série de cartouches ou tubes en verre vert (tubes à combustion) remplis des doses voulues d'oxalate de chaux (poudre blanche), de chaux sodée (poudre jaune ou verdâtre) et de verre concassé, disposées comme il convient.

Mode opératoire. — L'opération du dosage de l'azote, par l'azotimètre, comprend deux phases distinctes :

1° Le *montage* du tube, c'est-à-dire, l'incorporation de l'engrais avec les ingrédients contenus dans la cartouche;

2° Le *chauffage* du tube.

La figure n° 2, ci-jointe, représente la coupe longitudinale

---

(1) Nous devons la communication de cette figure à l'obligeance de M. Salleron.

de la cartouche en verre avec les matières qu'elle renferme *avant* et *après* le montage, ces matières étant déposées suivant leur ordre et leurs quantités respectives.

Fig. 2.

Montage du tube ou cartouche. — Déboucher la cartouche avec la tige métallique attenant au couvercle de l'azotimètre, et enlever avec soin la cire qui resterait adhérente au verre.

Faire tomber sur un petit carré de papier blanc la poudre de verre (colonne AB, *fig.* 2), soigneusement séparée de la chaux sodée (poudre jaune ou verte), puis vider sur un autre carré de papier les trois quarts de la chaux sodée de la cartouche (colonne BD) en laissant, en avant de la poudre blanche (colonne EH) (oxalate de chaux), une colonne de chaux sodée (DE) longue environ 2 à 3 de centimètres, c'est-à-dire, égale à peu près à celle occupée par la poudre blanche.

La chaux sodée déposée sur le papier sera divisée en deux portions inégales; la plus grande portion, qu'on devra choisir parmi la poudre la plus fine, sera intimement mêlée avec l'engrais pesé d'avance (1) dans la main-capsule en cuivre, puis introduite avec l'engrais et sans perte dans la cartouche (colonne CD). L'autre portion de la chaux sodée sera versée à son tour, et par petites fractions, dans la main en cuivre, afin d'enlever les parcelles d'engrais qui y seraient restées adhérentes, et on la réintroduira aussi dans la cartouche (colonne BC) par-dessus le mélange de chaux sodée et de la matière à analyser (colonne CD). On frappera verticalement la cartouche pour tasser légèrement les poudres.

A l'aide d'un papier ou d'une bande de linge fin enroulé sur la tige métallique *on nettoiera parfaitement la partie de la cartouche demeurée libre* (de O en B) près de l'orifice (c'est-à-dire sur

(1) Le poids de l'engrais à employer varie nécessairement avec sa richesse en azote. En général, un demi ou un quart de gramme (0gr,50 ou 0gr,25) de matière suffit.

Dans tous les cas, l'engrais doit avoir été préalablement réduit en poudre fine ou coupé en très-menus morceaux.

une longueur de 3 à 4 centimètres), de manière que les parois soient exemptes de chaux sodée. On remplira en partie cet espace demeuré vide avec la poudre de verre privée de fragments de la poudre verte, puis on ajuste au bout de la cartouche le tube à dégagement muni de son bouchon en caoutchouc. (Voir *fig.* 1.)

On frappera à nouveau sur une table, et dans une position horizontale, la cartouche ainsi *montée*, afin de laisser entre les parois du tube et les poudres un petit canal libre destiné à empêcher les explosions pendant le chauffage de l'appareil. Cette précaution est essentielle.

C'est alors que la cartouche montée, munie de son tube à dégagement, est placée sur la grille VV munie de son clinquant en forme de rigole GG (*fig.* 1).

Le tube à dégagement se trouve, avec le bouchon en caoutchouc, préservé, comme on le voit dans la figure 1, de l'action ultérieure du feu, par la cloison métallique en tôle zinguée, à travers laquelle il passe au moyen d'une échancrure sur laquelle se rabat, pour la clore, un écran en même métal. Afin de ne pas détériorer le caoutchouc par la chaleur, on devra le maintenir à 3 centimètres de distance de cette cloison.

Le tube à dégagement se rend jusqu'au fond du flacon condensateur I qu'on remplit d'eau distillée (100^{cc}) jusqu'à la naissance du col et l'on colore cette eau avec un papier de tournesol. C'est alors qu'on peut commencer le chauffage de la cartouche.

Chauffage du tube. — A cet effet, le bouchon de chacun des becs de la lampe à alcool ayant été dévissé, mais maintenu sur son bec, on enlève celui du premier bec, qu'on allume, et qui sert à chauffer, avec une flamme courte (1 centimètre de hauteur) l'intersection B (*fig.* 2) des colonnes à verre et à chaux sodée, située par conséquent près de l'orifice du tube. Pour éviter la rupture de la cartouche, on chauffe doucement en donnant à la lampe, mais seulement au commencement, un petit mouvement de va-et-vient destiné à répartir faiblement la chaleur sur plusieurs points. A l'aide de la tige métallique on élève la mèche ; puis, un peu plus tard, en divisant la mèche en deux parties, comme on le voit sur la figure 1, on

élargit la flamme, afin qu'elle chauffe une plus grande étendue du tube.

Lorsque cette partie chauffée de la cartouche est rouge, on allume le second bec avec les mêmes précautions que le premier, qu'on doit toujours laisser brûler.

La mèche de ce deuxième bec reste d'abord courte et n'est agrandie et séparée, en deux parties comme précédemment, qu'un peu plus tard. On procède ainsi en allumant successivement les becs et en les laissant tous brûler, jusqu'à ce que la totalité de la cartouche ait été portée au rouge, et en n'oubliant pas de ne jamais chauffer une partie nouvelle du tube avant que celle qui la précède n'ait atteint la température rouge, ce qu'il est aisé de reconnaître quand on est placé dans un lieu sombre.

Le chauffage de la cartouche est la partie délicate du dosage de l'azote. On ne saurait donc y apporter trop de soins. C'est surtout quand on atteint la colonne formée par le mélange de la chaux sodée avec l'engrais que le chauffage doit être surveillé, car si l'on applique la chaleur sur une trop grande étendue du tube, le dégagement du gaz ammoniac devenant trop tumultueux, peut occasionner des pertes. Règle générale, on ne doit attaquer, par le feu, une nouvelle partie de la cartouche qu'autant que celle qui est chauffée ne fournit plus de gaz ou n'en fournit qu'une quantité insignifiante.

L'observation est surtout importante quand on arrive à la colonne de l'oxalate de chaux (EH) (poudre blanche). L'oxalate étant destiné à produire du gaz hydrogène en assez grande abondance pour balayer l'intérieur de la cartouche et expulser devant lui toute l'ammoniaque qui resterait dans le tube, il faut, on le comprend, ne le chauffer que lorsque toute la chaux sodée a été portée au rouge, et que, malgré l'application soutenue de la chaleur, il ne se manifeste plus, ainsi qu'on vient de le dire, de dégagement gazeux. Un des signes de la cessation de ce dégagement et qui peut même porter la plus grande perturbation dans le résultat de l'analyse s'il passe inaperçu, c'est l'ascension de l'eau dans le tube à dégagement, et souvent sa précipitation dans la cartouche chauffée. De là, rupture de cette dernière. On pare à cet inconvénient en chauffant de suite une

nouvelle portion du mélange de chaux et d'engrais, s'il en reste encore à calciner, ou, dans le cas contraire, en attaquant sans retard l'oxalate de chaux (poudre blanche).

Enfin, lorsque toutes les diverses parties de la cartouche, y compris la colonne à l'oxalate (poudre blanche), sont calcinées et que l'analyse touche à sa fin, on sépare le tube à dégagement de la cartouche elle-même au moment où le gaz fourni par l'oxalate commence à s'épuiser, en faisant tomber, avec le doigt, quelques gouttes d'eau froide sur la partie chaude de la cartouche qui contient le verre pilé. Il en résulte ainsi une rupture immédiate qui met un terme à l'expérience.

La calcination de la chaux sodée n'a pour but que de convertir l'azote fixe de l'engrais en ammoniaque, qui est volatile. Il reste maintenant à indiquer la proportion de cette ammoniaque. Cette évaluation s'effectue en même temps que le chauffage de la cartouche.

Après avoir rempli de liqueur azotimétrique la burette graduée jusqu'au trait O, on en verse une goutte dans le flacon contenant l'eau qu'on a bleuie par une bandelette de tournesol, et qui, alors, devient rouge. Au fur et à mesure que le chauffage de la cartouche avance, il se dégage de l'ammoniaque, qui ramène au bleu de tournesol rougi par l'acide. C'est alors qu'on verse à nouveau dans cette eau autant de gouttes de liqueur azotimétrique qu'il est nécessaire pour la faire rougir, en ayant surtout soin de n'ajouter l'acide que goutte à goutte, afin de n'en pas mettre un excédant supérieur à la dose exigée (c'est-à-dire une goutte) pour ramener au rouge la dissolution colorée.

En général, on remarque que, pendant le cours du chauffage de la cartouche, le principe ammoniacal est apporté avec l'eau de condensation qui se forme dans le tube à dégagement, et qui reparaît encore pendant les premiers instants de la calcination de l'oxalate de chaux. Quand, malgré le dégagement du gaz produit par ce dernier, l'eau colorée demeure rouge, c'est un indice qu'on peut mettre un terme à l'expérience en brisant la cartouche par une projection d'eau froide, ainsi qu'on l'a dit plus haut.

Pour reconnaître la quantité d'azote existant dans l'engrais,

il n'y a plus qu'à lire sur la burette, le nombre de divisions de la liqueur azotimétrique employée. Ce nombre diminué de 1/3 de division représentant le volume de la goutte versée en excès, exprime autant de milligrammes d'azote.

Exemple : Supposons que $0^{gr},500$ d'un engrais aient exigé 26 divisions de liqueur azotimétrique, on retranchera un tiers de division pour la goutte acide mise en excédant; soit 26 divisions — 1/3 division = 25 divisions 2/3 ou 25 divisions 7; ces 25 divisions 7 représentent 25 milligrammes 7 d'azote, c'est-à-dire $0^{gr},0257$ puisqu'une division = $1^{mill}.0$ d'azote.

Calcul. — Connaissant la quantité d'azote contenue dans le poids de l'engrais soumis à l'analyse, on trouve la quantité d'azote qui correspond à 100 parties de cet engrais en *multipliant par 100 l'azote trouvé, et en divisant le total par le poids de l'engrais employé dans l'essai*. Ainsi, dans l'exemple précité, on aura :

$$\frac{\overbrace{0^{gr},0257}^{\text{Azote trouvé.}} \times 100}{\underbrace{0^{gr},500}_{\text{Poids de l'engrais essayé.}}} = 5,14 \text{ azote.}$$

Ce qui veut dire que 100 parties en poids de l'engrais analysé contiennent 5,14 d'azote.

Le mémoire de M. Houzeau comprend en outre :

1° Un tableau indiquant la valeur commerciale de l'engrais correspondante à sa richesse en azote;

2° La teneur en azote des principales substances employées en agriculture.

De l'influence des feuilles et des rameaux floraux sur la nature et la quantité du sucre contenu dans la hampe de l'agave; par M. Balland, pharmacien-major.

Il y a un an, M. Violette faisait connaître à l'Académie des sciences (séance du 4 octobre 1875) les analyses qu'il avait exécutées dans le but de déterminer l'influence exercée par l'effeuillage sur la végétation des betteraves. Il attribuait à l'ef-

feuillage la diminution constatée dans la production du sucre et concluait en faveur de la théorie qui concède à la feuille et non à la racine l'élaboration de la matière sucrée.

Cette opinion de M. Violette a été contestée par M. Claude Bernard, qui ne la trouve point suffisamment justifiée par les faits avancés. Elle a été soutenue par M. Duchartre, puis par M. Boussingault, qui a cité l'agave comme un argument favorable à cette thèse. C'est là le point de départ des expériences qui vont suivre.

L'agave se rencontre très-fréquemment en Algérie où il est improprement désigné sous le nom d'aloès. — Ses feuilles sont charnues, fermes, cassantes, à bords dentés et piquants; très-larges et très-épaisses à leur base, elles vont en s'amincissant et se terminent en une pointe très-dure et très-acérée. Les plus grandes peuvent atteindre 2 mètres; elles sont sessiles et rattachées à un placenta central qui lui-même est fixé au sol par de nombreuses fibres radicellaires. La plante n'arrive à son entier développement qu'après plusieurs années; à ce moment le bourgeon central s'allonge avec une rapidité surprenante. La hampe qui en résulte peut atteindre dans l'espace de trois mois 4 à 5 mètres de hauteur; elle présente des traces de bractées et porte à son sommet de nombreux rameaux floraux qui affectent au loin la forme d'une immense grappe retournée. Cette évolution accomplie, les feuilles se dessèchent et la plante meurt. Pendant tout le temps de cette évolution, la hampe reste gorgée d'un suc lactescent, riche en sucre, sur lequel j'ai expérimenté.

Encouragé par des études antérieures sur la figue de Barbarie, je m'étais proposé de déterminer la valeur de l'agave comme substance alcoogène et saccharifère; mes essais sont restés sans résultats, et c'est en vain que j'ai cherché à en retirer du pulque par tous les procédés usités au Mexique : je n'ai jamais pu obtenir que quelques grammes de sève. Je me suis borné alors à étudier la répartition du sucre dans ce végétal, et l'influence que pouvaient avoir les feuilles et les rameaux floraux sur la matière sucrée contenue dans la hampe.

A défaut de l'observation optique, j'ai eu recours à la méthode des liqueurs cuivriques titrées pour doser le sucre avant

et après l'inversion par l'acide chlorhydrique. Je me suis placé autant que possible dans les mêmes conditions d'expérience. J'ai opéré comparativement sur des pieds à peu près semblables et provenant du même terrain ; je me suis procuré le suc de la même façon, par expression à l'aide d'une petite presse, j'en ai employé la même proportion que j'ai diluée avec le même volume d'eau ; l'inversion a été produite par la même quantité d'acide ; enfin je me suis assuré à différentes reprises, soit par la fermentation, soit en défécant les sucs par le sous-acétate de plomb, que la liqueur cupro-sodique n'était pas influencée par d'autres substances que le sucre et que son titre était sûr.

Les tableaux suivants ne sont que la reproduction intégrale des résultats auxquels je suis arrivé.

I. — *Répartition du sucre dans l'agave.*

DATES des expériences.	Quantité de suc p. 100 de la substance employée.	Densité du suc.	Sucre p. 1,000 de suc — avant inversion.	Sucre p. 1,000 de suc — après inversion.	Sucre p. 1,000 de suc — Saccharose calculée par différence.	OBSERVATIONS.	
19 avril.	23,9	102,3	32,4	32,4	0,0	Feuilles externes.	Agave dont la hampe ne se montre point encore.
—	28,2	103,3	18,3	28,2	9,9	Cœur du placenta.	
25 avril.	21,5	102,3	27,5	39,3	11,8	Hampe de 1 mètre de haut	Agave dont l'évol. commencée.
2 mai. .	26,2	102,2	28,2	39,3	11,1	Feuilles externes.	Agave dépourvu de hampe.
—	27,2	101,6	10,5	26,2	15,7	Cœur du placenta.	
3 mai. .	29,5	102,7	26,2	64,7	38,5	Feuilles externes, partie inférieure. .	Agave en pleine évolution. — Hauteur de la hampe : 2 m.
—	23,9	101,6	17,2	22,4	5,2	Feuilles plus rapp. du centre.	
—	12 »	102,5	29,7	39,3	9,6	Le haut de la hampe.	
—	35 »	102,1	32,8	35,5	3,2	Le bas de la hampe.	

II. — *Influence des feuilles sur la matière sucrée contenue dans la hampe.*

DATES des expériences.	Quantité de suc p. 100 de la substance employée.	Densité du suc.	Sucre p. 1,000 de suc — avant inversion.	Sucre p. 1,000 de suc — après inversion.	Sucre p. 1,000 de suc — Saccharose.	OBSERVATIONS.	
						Hampe.	
23 mai. .	46,4	101,3	20 »	25,1	5,1	Le bas.	Agave dont les feuilles ont été enlevées dep. 12 jours.
—	32,7	101,2	16,8	21,6	4,8	Le haut.	
29 mai. .	42,8	101,7	25,6	31,7	6,1	Le bas.	Feuilles enlevées depuis 9 jours; les rameaux floraux commencent à apparaître.
30 mai. .	38,8	102,3	31,8	46,9	15,1	Le bas.	Agave intact. — Même taille et même terrain que le précédent.
—	24,1	102,3	25,7	37,1	11,4	Le haut.	
31 mai. .	48 »	101,8	30 »	36 »	6 »	Le bas.	Feuilles mutilées en partie depuis plus d'un mois.
9 juin. .	33,6	101,5	21,6	27 »	5,4	Le bas.	Agave de petite dimension dont les feuilles sont enlevées depuis 12 jours.
10 juin. .	36 »	102,2	30,8	43 »	12,2	Le bas.	Feuilles enlevées depuis 13 jours : fleurs apparentes.
11 juin. .	38,8	102,6	36 »	54 »	18 »	Le bas.	Agave intact de même taille et de même provenance que le précédent.
16 juin. .	38 »	102,3	34,8	46,9	12,1	Le bas.	Feuilles enlevées depuis 20 jours.
17 juin. .	35 »	102,7	37 »	60 »	23 »	Le bas.	Feuilles intactes.

III. — *Influence exercée par les rameaux floraux.*

DATES des expériences.	Quantité du suc p. 100 de la partie employée.	Densité du suc.	Sucre p. 1,000 de suc — avant inversion.	Sucre p. 1,000 de suc — après inversion.	Sucre p. 1,000 de suc — Saccharose.	OBSERVATIONS.	
						Hampe.	
19 juin. .	35,5	102,9	32,7	67,5	33,8	Partie infér.	Rameaux floraux enlevés depuis 7 jours.
—	43,7	102,3	33,7	49 »	15,3	—	Agave intact.
25 juin. .	44 »	102 »	31,7	45 »	13,3	—	Agave intact.
26 juin. .	38 »	103 »	33,7	67,5	33,8	—	Fleurs enlevées dep. 15 jours.
27 juin. .	35,3	103,5	31 »	77 »	46 »	—	Sommet enlevé depuis 2 mois.
20 juillet	30 »	102,8	34,8	60 »	25,2	—	Agave intact, les feuilles commencent à s'atrophier.
30 juillet	33,2	104,1	41,5	154 »	112,5	—	Hampe coupée à 1 m. du sol dep. 3 mois.
9 août. .	31 »	103,1	27,6	72 »	44,4	—	Floraison complète. feuilles desséchées.

I. L'examen comparatif de ces tableaux nous montre que la matière sucrée est inégalement distribuée dans les différentes parties de l'agave. Au moment où la hampe va paraître, c'est

vers les grandes feuilles externes que l'on rencontre le plus de sucre; l'extrémité des mêmes feuilles en contient moins, et là, la majeure partie du sucre ne se trouve plus, comme précédemment, à l'état de saccharose, mais sous forme de sucre interverti. Plus on se rapproche du centre, moins les feuilles contiennent de matière sucrée et le sucre réducteur semble croître tandis que le sucre de canne va en diminuant. Dans le placenta central, les deux espèces de sucre tendent à s'équilibrer. Il n'a pas été possible de retirer des radicelles une quantité de suc suffisante pour procéder aux dosages d'une façon satisfaisante.

II. Nous voyons d'autre part que la matière sucrée n'est point répandue dans les hampes d'une façon uniforme; elle domine vers le bas et le sommet contient une plus forte proportion de saccharose. Dans les pieds non effeuillés, le sucre va constamment en croissant : cette augmentation porte sur le sucre de canne tandis que le sucre réducteur reste à peu près stationnaire. — Dans les pieds effeuillés, la matière sucrée, tout en augmentant progressivement, est toujours en moindre proportion; elle est presque entièrement constituée par du sucre interverti.

L'effeuillage exercerait donc une action directe sur la matière sucrée contenue dans la hampe; toutes les expériences sont concordantes sur ce point; la hampe paraît à peine affaiblie par cette opération qui retarde un peu son évolution, mais ne l'arrête point.

III. L'effloraison produisait une action toute contraire. Partout où l'on s'est opposé au développement des fleurs, soit en tronquant la hampe, soit en mutilant les organes floraux (cette mutilation a toujours été plus ou moins incomplète, la longueur de la hampe se prêtant difficilement à cette exécution), la proportion de sucre de canne s'est accrue d'une façon notable, tandis que le sucre interverti n'a presque pas varié.

On remarquera également que la proportion du suc contenu dans la hampe reste sensiblement la même; elle est un peu plus forte vers le bas et paraît diminuer avec le temps. La densité de ce suc suit la marche ascendante du sucre. Son acidité que j'ai dosée à plusieurs reprises n'a pas subi d'écart;

elle peut être représentée en acide sulfurique monohydraté par une valeur oscillant entre 0,20 et 0,34 p. 1,000. C'est la quantité trouvée dans le placenta; dans les feuilles, elle est plus élevée; elle atteint de 0,68 à 0,85.

En résumé, il est permis de conclure de ces expériences que non-seulement les feuilles, mais encore les fleurs jouent un rôle incontestable dans la formation du sucre contenu dans les hampes d'agaves.

Comment s'opère cette transformation physiologique? En présence du débat qui s'est élevé à ce sujet, le problème peut paraître encore loin d'être résolu; néanmoins il me semble difficile de refuser à la feuille la part la plus active dans cette élaboration.

De la coloration artificielle des vins ; par M. Gautier.

(Suite et fin) (1).

*Vins à l'*Althæa nigra *ou mauve noire.* — Les pétales ou les fleurs entières d'*althæa* sont très-employés pour colorer les vins. Ils leur communiquent toutefois une saveur sensible, à laquelle succède après quelques mois un goût franchement désagréable, tandis que la couleur se précipite rapidement (*Carles*).

Dans le vin collé, fraudé d'*althæa*, la coloration bleuâtre que communique l'acétate d'alumine est très-sensible.

D'après MM. Pasteur, Balard et Wurtz, si l'on verse dans 1 centimètre cube de vin suspect, mêlé d'eau jusqu'à la teinte rose, 4 ou 5 gouttes d'aluminate de soude très-étendu, on obtient une coloration violette que, d'après ces auteurs, ce même réactif communique aux vins fraudés par le sureau, l'hièble ou le myrtille. Mais on pourrait distinguer entre elles ces trois matières colorantes de la façon suivante : Quand on place dans 1 ou 2 centimètres cubes de vin naturel ou fraudé par les mauves, le sureau, le myrtille ou l'hièble, un petit cristal de sulfate de protoxyde de fer,

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV, p. 8.

puis que l'on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de brome, le vin naturel prend une couleur jaunâtre, la mauve prend une teinte violet vif, le sureau devient bleu foncé, l'hièble se colore en vert jaunâtre sale.

Si l'on dissout un petit cristal d'alun de fer dans les infusions de mauve, de sureau et d'hièble, la mauve passe au jaune sans précipiter, le sureau précipite et la liqueur devient verte. Avec l'hièble et le myrtille il se fait encore un dépôt, mais la coloration est brune; avec le vin naturel il se forme un précipité, mais la teinte de la liqueur est moins brune que dans le cas précédent (*mêmes auteurs*). Ces derniers signes sont insuffisants, mais nous avons vu et nous verrons plus bas comment l'hièble et le myrtille se caractérisent.

Vins à la betterave. — Il n'y a pas d'avantage à employer la betterave à colorer les vins. Par la fermentation, la couleur de l'infusion de cette racine diminue très-notablement d'intensité, et dans tous les cas elle se décolore très-rapidement en passant au rouge ou au brun rancio. Aussi la betterave n'est-elle, en général, employée que pour masquer certains mélanges. Le lilas communiqué par le bicarbonate de soude, chargé d'acide carbonique, si la betterave est fraîche, les couleurs jaunâtres communiquées par les alcalis, sont sensibles, même pour la décoction ancienne.

Vins au sureau ou à l'hièble. — Les baies de sureau et d'hièble servent dans le nord à colorer les petits vins blancs, ou à faire des vins de toute espèce; toutefois l'hièble communique aux vins une odeur légèrement térébenthinique désagréable. Dans le midi, en Espagne, les baies de ces deux *sambucus* servent à donner plus de couleur aux vins rouges, en Espagne, et en Portugal surtout, à communiquer à certains vins très-alcooliques et sucrés une teinte et un goût spécial auquel s'est fait le consommateur (vin de Porto). La *teinte* ou *teinte de Fismes*, qui se fabrique et s'emploie encore à Fismes, à Paris, à Poitiers, etc., s'obtient en mêlant :

Baies de sureau.	250 à 500	grammes,
Alun.	30 à 60	—
Eau.	800 à 1,600	—

laissant digérer et soumettant au pressoir. M. Maumené, qui a

eu l'occasion d'analyser des vins ainsi fraudés, y a trouvé jusqu'à 4 et 7 grammes d'alun par litre (*Traité du travail des vins*, p. 417). On comprend le danger d'une pareille boisson. On remplace, il est vrai, quelquefois l'alun par de l'acide tartrique, mais la prudence ou l'honnêteté relative des fraudeurs va rarement jusque-là, et il faudra toujours rechercher l'alun dans un vin ou l'on aura démontré la présence des matières colorantes du sureau ou de l'hièble.

Les vins au sureau ou à l'hièble donnent une laque violette bleu foncé par l'alun et le carbonate de soude. Cette réaction est très-nette, surtout quand on la produit comparativement avec le vin naturel. Les colorations vertes obtenues, d'après beaucoup d'auteurs, par l'ammoniaque sont trompeuses. L'aluminate de soude, indiqué par d'autres, ne donne pas de bons résultats. J'en dirai autant de l'acétate de soude conseillé par M. Velain.

Si l'on mordance un morceau de flanelle ou une floche de soie à l'acétate d'alumine, puis qu'on les chauffe avec du vin suspect jusqu'à ce qu'une vingtaine de grammes de celui-ci soient presque évaporés, et si, après l'avoir lavée à l'eau, on introduit ensuite la flanelle ou la soie dans un petit tube contenant de l'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, l'échantillon se colore en vert si le vin est naturel, il prend au contraire une teinte brun foncé s'il a été coloré par du sureau (*P. Prax*). La même réaction s'applique, sans aucun doute, au vin à l'hièble.

Enfin, s'il restait quelques doutes, on essayerait les réactions de MM. Pasteur, Balard et Wurtz, que j'ai indiquées en parlant des vins à la mauve noire.

De l'*ensemble* de ces réactions, il sera toujours possible de conclure à la fraude.

Vins au troène. — Cette substance est fort peu employée, du moins en France. La *liguline* qui colore les vins blancs ou les liqueurs alcooliques en rouge violacé, baisse peu à peu de ton, surtout si la baie a fermenté, et ne communique plus alors au vin qu'une couleur rouge bien moins riche. Comme la matière colorante du vin, elle passe au bleu ou au vert par les alcalis et leurs carbonates, au vert ou au gris par les bicarbo-

nates; mais elle en diffère en ce que le borax n'altère pas sensiblement sa teinte pourpre ou rougeâtre.

Vins au myrtille. — Cette substance ne se rencontre guère dans nos vins français. On l'a signalée toutefois, à Paris et en Suisse, dans quelques imitations de vins faits de toutes pièces ou avec de petits vins blancs. Les baies un peu anciennes sont d'une couleur rouge vineux peu intense; après avoir fermenté, la liqueur est d'un beau rouge bleuâtre. Au TABLEAU, en (L) (*c*), nous avons donné les principales caractéristiques de cette matière colorante. On devra toujours rechercher l'acide citrique dans les vins où l'on soupçonnera l'existence du suc de myrtille. La présence de cet acide est un des meilleurs signes de ce genre de fraude.

Vins à l'indigo. — La réaction (A) (*b*) et (B) (*b*) du TABLEAU est tellement sensible qu'elle suffit à elle seule pour caractériser l'indigo. J'ai remarqué, en effet, que dans le vin collé avec les précautions que j'indique, la quantité d'indigo qui reste, s'il y en a dans la liqueur, est si minime qu'on ne saurait y trouver aucune différence avec le vin normal. L'albumine entraîne entièrement *des traces minimes* de cette substance et les condense dans un précipité de volume très-petit. Il n'y a donc pour ainsi dire pas de limite à la sensibilité du procédé que je donne; car non-seulement j'ai pu déceler ainsi moins d'un millionième d'indigo ajouté au vin, mais on pourrait en trouver beaucoup moins encore en concentrant la liqueur et agissant sur des volumes un peu grands. En général 50 centimètres cubes de vin sont très-suffisants.

Une floche de soie ou un morceau de laine mordancés à l'acétate d'alumine chauffés avec 20 à 40 centimètres cubes de vin presque à siccité, lavés a l'eau, lorsqu'on les trempe ensuite dans une solution faible d'ammoniaque, se colorent en vert sale si le vin était naturel, en bleu s'il contenait une trace de sulfate d'indigo (*Chancel, Pasteur, Wurtz, Balard*).

La formation du chloranile donnée comme moyen de déceler l'indigo dans les vins est une idée qui, quoique proposée et pratiquée par des chimistes sérieux, doit être rejetée dans le domaine des utopies que les théories ont suggérées à ceux qui se sont occupés de ces délicates recherches.

On ne doit pas oublier que l'indigo n'est souvent ajouté au vin que pour masquer l'addition des substances colorantes de ton trop vif, telles que la fuchsine ou la cochenille. On devra donc toujours, après avoir enlevé l'indigo par le collage, rechercher les autres matières colorantes dans la liqueur.

L'indigo est une des substances qui disparaissent le plus rapidement dans les vins artificiellement colorés. Un vin pourra n'en point contenir, et cependant fournir des lies qui, lavées à l'eau et bouillies avec de l'alcool, donneront la coloration bleue caractéristique de cette substance.

De la non-existence du mucus de l'urine; par M. C. Méhu.

Vulgairement, le *mucus de l'urine* est ce dépôt constant qui apparaît dans l'urine abandonnée au repos, se rassemble au fond du vase, ou, dans des cas plus rares, reste indéfiniment en suspension. Ce sédiment, d'une translucidité ordinairement assez parfaite, n'est souvent composé que de cellules épithéliales de la vessie ayant conservé des formes nettes, et surtout de détritus épithéliaux des divers points du trajet urinaire; souvent il s'y joint des urates, de l'acide urique. Chez la femme, on y rencontre presque constamment des cellules épithéliales du vagin et quelques leucocytes; mais il n'existe rien là qui mérite le nom de *mucus vésical*, car ce n'est pas une sécrétion particulière.

Ce sédiment est réduit à ses plus minimes proportions chez l'individu encore jeune et dont les organes urinaires sont sains. Chez l'individu malade, il s'y joint des leucocytes, du sang, du sperme, des phosphates de chaux et de magnésie, des confervés, des vibrions, des éléments anatomiques du rein (tubuli, débris cancéreux). On dit communément alors que le mucus urinaire est abondant; en réalité, ce mot *mucus* sert à désigner tant de choses distinctes, qu'il faut le définir pour chaque cas particulier.

Chez l'homme, les différents appareils glandulaires de l'urèthre sécrètent sans doute d'une façon continue ou intermittente

des liquides dont la composition exacte est peu connue; mais si le premier jet d'urine entraîne ces produits, l'urine qui vient ensuite n'en donne pas moins le sédiment appelé *mucus;* ce ne sont donc pas ces produits de sécrétion qui constituent le mucus. Cet argument a encore une plus grande valeur chez la femme.

Ce sédiment *visible* est constant, mais il n'est pas un mucus; car le principe qui a reçu de Schérer le nom de *mucine* est parfaitement défini et facile à caractériser. Il donne à l'eau une consistance visqueuse et la faculté de mousser, il est *invisible* (comme l'albumine et le sucre) quand il est dissous dans l'eau, il n'est pas coagulable par la chaleur seule : l'acide acétique, à froid, le précipite entièrement et un excès de réactif ne redissout pas le précipité; les acides minéraux le précipitent, mais un excès d'acide minéral dissout le précipité ; l'alcool le précipite également. La mucine pure s'extrait facilement du contenu de la grenouillette, de l'articulation du genou *sain* chez l'homme ; j'en ai plus d'une fois vérifié les caractères précités.

Ce principe (mucine) n'existe pas dans l'urine saine ou pathologique. Qui donc a jamais recueilli un décigramme de mucine de 80 litres d'urine d'un individu en bonne santé ou même malade? Où sont les glandes de la vessie qui sécrètent ce mucus? Si l'urine contenait de la mucine, celle-ci serait dissoute dans le liquide et non visible à l'œil nu; l'urine serait visqueuse.

Donner le nom de *mucus* à un ensemble d'éléments aussi variés que ceux du sédiment de l'urine saine, à plus forte raison de l'urine pathologique, c'est détourner un mot de son sens bien défini et en faire en quelque sorte le synonyme de matières en suspension ; ce n'est plus d'un langage scientifique.

Dans le langage vulgaire, cette expression *mucus abondant* veut dire pus, quelquefois sperme, sang, détritus organiques, et même phosphates, urates, ou le mélange de ces divers éléments. Il a souvent le sens de *dépôt abondant*. On l'applique surtout quand ce dépôt possède une consistance visqueuse à des degrés divers; mais, dans les urines même les plus visqueuses, il n'y a pas de mucine.

Avant de continuer cet examen du sédiment urinaire normal, quelques mots sur le pus sont nécessaires.

Quand on abandonne du pus au repos, le pus d'un abcès, par

exemple, il se sépare en deux couches : l'une inférieure, blanchâtre contient les *leucocytes ;* l'autre supérieure, de couleur jaune ou jaune verdâtre, de consistance fluide ou épaisse, est le *sérum*.

Le leucocyte caractérise le pus, comme le spermatozoïde caractérise le sperme et l'hématie le sang.

Suivant que l'urine est acide ou alcaline, que le leucocyte y a séjourné un temps plus ou moins long, il subit des variations de formes et parfois une désagrégation complète. Dans un liquide très-alcalin (urine ou liquide séreux), surtout après un long séjour, le leucocyte perd sa consistance, il n'a plus les mêmes dimensions ; il ne roule plus dans le liquide comme une boule molle dont les granulations font parfois une légère saillie sur les bords, il est ramolli, étalé, désagrégé, méconnaissable ; plus tard, le microscope ne montre plus que ses granulations éparses, elles-mêmes ramollies et ne constituant plus que des agrégats sans consistance ni contours nets.

Le liquide ou sérum, dans lequel baigne le leucocyte, ne jouit pas de qualités bien caractéristiques ; pourtant, alors même qu'il n'existe qu'un petit nombre de leucocytes dans une urine, il est possible d'en prévoir la présence par un examen de courte durée.

Le sérum du pus renferme deux éléments organiques principaux, les seuls à prendre ici en considération : 1° la *sérine*, 2° la *pyine*.

La *sérine* est la matière albumineuse du sang ; on la retrouve dans le pus avec ses qualités ; elle est coagulable par la chaleur, non précipitable par l'acide acétique, coagulable par l'acide azotique. Elle subit certainement des modifications continues dans le pus qui se putréfie, mais il est encore aisé d'en vérifier les caractères principaux. C'est surtout à la sérine que les urines filtrées qui contiennent du pus doivent la faculté de se troubler par la chaleur de l'ébullition et de donner des flocons albumineux, si le pus est en quantité assez considérable.

L'autre élément du sérum du pus est la *pyine*. L'acide acétique précipite la pyine comme il précipite la mucine. Les acides minéraux précipitent la mucine ; employés en excès, ils la redissolvent. Un excès d'acide minéral ne redissout pas la pyine.

La pyine ne donne pas à l'eau une consistance visqueuse comparable à celle de la mucine. La pyine est précipitable par le sublimé corrosif et l'acétate neutre de plomb; mais ces deux réactions sont inapplicables dans la pratique ordinaire à cause de la présence simultanée de la sérine.

La solution de mucine n'est pas coagulable par la chaleur, tandis que l'ébullition coagule la sérine et la pyine du sérum du pus, sans addition d'acide acétique, si ce sérum n'est pas devenu trop alcalin par suite de putréfaction.

Ainsi donc, quand on ajoute de l'acide acétique au sérum du pus filtré et limpide, on précipite une substance, souvent en fort minime proportion, mais toujours suffisante pour troubler le liquide, ou le rendre louche au bout de quelques minutes.

Les rapports de quantité entre la sérine et la pyine sont très-variables et leur séparation exacte est aussi difficile que rarement utile.

Il suffit qu'un liquide (urine, liquide séreux) renferme du pus pour que, filtré et limpide, il soit précipité ou troublé par l'acide acétique. Cette réaction est d'une grande sensibilité, mais elle n'est pas instantanée quand il n'y a que des traces de pus.

L'acide acétique accuse si bien la présence du pus dans l'urine, qu'avec des urines qui ne donnent pas de sédiment blanchâtre sensible à l'œil, même après vingt-quatre heures de repos dans un verre conique (en opérant sur 200 grammes), l'urine filtrée est troublée sensiblement quand on l'acidifie par un dixième de son volume d'acide acétique ordinaire. Le trouble n'apparaît pas instantanément; au bout d'un quart d'heure, il est net, par comparaison avec le liquide acidifié, surtout quand on les regarde tous deux simultanément sur un fond noir. Ce trouble se manifeste nettement dans les urines qui ne renferment qu'un petit nombre de leucocytes dont la recherche par le microscope exigerait de longues heures.

Si donc l'acide acétique pur n'accusait, par le trouble qu'il produit dans l'urine, que la présence du pus, la sensibilité de ce réactif ne laisserait rien à désirer dans la pratique.

Mais les globules rouges du sang qui ont séjourné dans l'urine lui communiquent également la faculté de devenir louche par l'acide acétique, quoique généralement à un bien moindre degré

que les leucocytes; l'effet est même presque nul, si l'urine est franchement acide et si les globules n'ont pas fait un séjour de longue durée dans l'urine. L'urine putréfiée, ammoniacale, agit, au contraire, très-rapidement comme agent de dissolution des globules, et il n'est pas étonnant dès lors que le liquide filtré soit troublé par l'acide acétique. Les urines peu denses agissent plus vite que les urines plus denses; c'est un effet plus rapide d'endosmose.

L'acide acétique pur, à froid, trouble également les urines qui contiennent du sperme.

Quand une urine contient un grand nombre de cellules épithéliales de la vessie ou du vagin, il est bien rare qu'elle soit rigoureusement exempte de leucocytes; aussi est-elle troublée par l'acide acétique. Les cellules épithéliales seules, surtout après un long séjour dans l'urine, à plus forte raison si cette urine est alcaline ou presque alcaline, paraissent également suffire à donner à l'urine filtrée la faculté de louchir par une addition d'acide acétique; ce qu'il faut encore attribuer à la dissolution lente de ces débris épithéliaux.

L'acide acétique n'avertit donc que de la présence d'éléments anatomiques (leucocytes, spermatozoïdes, hématies, cellules épithéliales nombreuses), mais dans l'immense majorité des cas il s'agit de leucocytes.

Impuissant à troubler l'urine d'un jeune homme dont les organes urinaires sont sains, l'acide acétique louchit les urines (filtrées) des hommes qui ont eu quelque chaude-pisse, et ce trouble se manifeste en moins d'un quart d'heure, alors même que l'urine ne contient que de très-rares leucocytes. Cet effet s'observe chez les vieillards qui n'urinent que rarement, difficilement, surtout s'ils sont frappés de paralysie. — Si les urines de femme sont si fréquemment troublées légérement par l'acide acétique, cela tient au liquide vaginal qui arrive à l'orifice et dans lequel le microscope montre des cellules épithéliales et ordinairement des leucocytes.

Voici une expérience qui me paraît mettre hors de tout doute la non-existence de la mucine dans les urines : la mucine précipitée par un acide minéral se dissout dans un excès d'acide minéral. Or, si l'on recueille le précipité produit par l'acide

acétique dans les urines qui contiennent du pus, de nombreuses cellules épithéliales, etc., ce précipité, mis en suspension dans l'eau distillée, n'est pas redissous par une quantité d'acide minéral bien supérieure à celle qu'exige un pareil poids de mucine. Dans ce cas, il ne faut pas que l'acide minéral agisse sur le liquide déjà additionné d'acide acétique, parce qu'en présence d'une trace d'albumine, l'acide minéral produirait un trouble qui induirait en erreur.

Quand une urine renferme une proportion notable de pus, elle se putréfie vite, surtout si ce pus a été sécrété dans la vessie en présence d'un calcul et d'éléments de putréfaction antérieurement déposés. Déjà, dans la vessie, l'urine peut devenir épaisse, filante; dans le vase où on la reçoit au dehors de la vessie, cet effet se produit à un si haut degré, en été surtout, que l'on n'a plus qu'une masse demi-solide, visqueuse. Ce résultat est dû à l'action du carbonate d'ammoniaque provenant de la décomposition putride de l'urée de l'urine sur les leucocytes. On trouve en même temps dans l'urine des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien.

On obtient artificiellement cette même masse visqueuse en agitant des leucocytes avec de l'ammoniaque liquide. C'est donc à l'ammoniaque qu'il faut attribuer cette désagrégation rapide des leucocytes et la viscosité du liquide ; le trouble abondant que l'acide acétique produit dans ces urines filtrées est bien le résultat de la dissolution des leucocytes.

L'urine putréfiée doit aussi une partie de son aspect trouble au dépôt de phosphate ammoniaco-magnésien.

Ces urines putréfiées et chargées de pus, visqueuses ou épaissies, ne filtrent qu'avec une certaine difficulté à travers le papier; elles moussent par l'agitation ; on dit souvent qu'*elles sont très-chargées de mucus*, exemple de plus des diverses circonstances dans lesquelles cette expression est inconsidérément employée.

Quand on dit qu'il y a du mucus dans un calcul, il faut entendre *pus*, détritus du tissu vésical, épithélium. Encore ici, le mot *mucus* n'est plus à sa place.

En résumé, je nie l'existence du mucus urinaire en tant que produit de sécrétion spéciale. Cette substance visible à l'œil nu que l'on désigne sous le nom de *mucus*, n'est que *le sédiment*

normal ou pathologique de l'urine; son aspect varie à l'infini avec la nature des éléments qui le constituent et l'état acide ou alcalin du liquide. Un mucus contient de la mucine, et l'urine n'en renferme pas. Enfin les solutions de mucine, comme celles de sucre ou d'albumine, n'offrent rien d'appréciable à l'œil. C'est donc à tort que l'on donne à un détritus épithélial ou autre le nom de *mucus.*

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Note sur un procédé de titrage des sulfates alcalins; par M. F. JEAN.

La détermination quantitative de l'acide sulfurique, combiné aux alcalis, potasse et soude, peut être effectuée rapidement et très-exactement au moyen d'un simple titrage alcalimétrique.

Voici la marche à suivre : La solution aqueuse de la matière dans laquelle on doit doser l'acide sulfurique combiné aux alcalis fixes est additionnée d'un léger excès d'eau de baryte, puis d'eau de Seltz. L'excès de baryte se précipite à l'état de carbonate de baryte; mais, comme l'acide carbonique aurait pu dissoudre du carbonate de baryte, on sépare par décantation le liquide du précipité, qui se dépose rapidement, on le porte à l'ébullition et l'on filtre le tout. En raison du carbonate de baryte, qui englobe le sulfate de baryte, et agit comme l'amidon, la filtration s'opère très-facilement.

Le précipité mixte ayant été lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus une réaction alcaline, le liquide filtré est additionné de teinture de tournesol, porté à l'ébullition et titré au rouge avec une solution titrée d'acide sulfurique. La quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer les alcalis mis en liberté par l'eau de baryte est exactement la même que celle qui était combinée aux alcalis, potasse et soude, dans la matière primitive.

Le titrage des sulfates alcalins s'effectue, par ce procédé,

aussi rapidement que l'essai alcalimétrique d'un carbonate de soude. Je me suis assuré que, en opérant sur des solutions peu concentrées et dans les conditions susindiquées, les carbonates alcalins ne décomposent pas le sulfate de baryte.

Ce procédé de titrage peut être appliqué avantageusement à l'essai des sels de Stassfürt, des sels de Berre, dont l'agriculture fait un si grand emploi. Ces sels renferment, en outre, des sulfates alcalins, des sulfates de chaux, de magnésie, etc., qui rendent le dosage des sulfates alcalins par les procédés ordinaires très-long, et nécessitent une analyse complète de ces sels. Par le procédé de titrage que j'indique, on n'a pas à se préoccuper des sulfates de chaux, de magnésie, etc., puisque ces bases sont précipitées par l'acide carbonique, et que, seules, la potasse et la soude des sulfates passent en solution.

Ce procédé convient également pour l'essai des salins et des carbonates alcalins; mais, dans ce cas, il faut avoir le soin, avant de traiter la matière par l'eau de baryte, de saturer l'alcali par l'acide chlorhydrique dilué.

Sur le camphre de patchouli; par M. J. DE MONTGOLFIER.

L'essence de patchouli dépose, à la longue, un produit parfaitement cristallisé, connu sous le nom de *camphre de patchouli*. Il se présente en prismes hexagonaux réguliers et pyramidaux; les cristaux déposés dans l'essence même sont généralement courts et ramassés; quelques-uns, à faces très-arrondies, paraissent presque sphériques. Obtenus par fusion, ils forment, au contraire, de véritables aiguilles terminées par les pointements pyramidaux. La recristallisation dans la benzine donne des cristaux très-nets. Leur forme se compose, dans tous les cas, du prisme m et de la facette pyramidale b'. Il n'y a pas de faces hémiédriques, ni même d'autres facettes.

L'auteur a constaté l'absence du pouvoir rotatoire dans les cristaux de ce camphre.

A l'état liquide, la déviation est, pour 1 centimètre d'épaisseur, de — 11°,48', soit $(\alpha)_D = -118°$, la densité étant sensiblement égale à 1. Le pouvoir rotatoire de la substance dis-

soute dans l'alcool à 95° est de même sens et sensiblement de même valeur, mais diminue très-notablement avec la dilution de la liqueur.

Les cristaux de ce camphre fondent à 59° et peuvent rester très-longtemps liquides à la température ordinaire ; ils ont de même une grande tendance à former des solutions sursaturées. M. Gal a assigné à ce corps la formule $C^{30}H^{28}O^{2}$ et $C^{30}H^{26}$ au carbure qui en dérive. Mes analyses indiquent plutôt la formule $C^{30}H^{26}O^{2}$, qui en fait un isomère du camphre de cubèbe et de l'essence de cèdre concrète. D'après cette formule, le composé appartient au type des hydrates qui dérivent des carbures $(C^{10}H^{8})^{n}$.

Dissous dans l'alcool et traité par un courant d'acide chlorhydrique, il donne un liquide qui, lavé convenablement, ne retient pas sensiblement de chlore et n'est pas oxygéné. D'ailleurs, les moindres influences décomposent le camphre de patchouli en eau et carbure. Une très-petite partie se décompose toujours à l'ébullition ; il suffit de le traiter à froid par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, pour le détruire complétement. L'acide nitrique donne les mêmes résultats, puis attaque rapidement le carbure, surtout à chaud, en donnant une résine brune acide. L'acide acétique cristallisable le dissout simplement à froid, mais la destruction a lieu en faisant bouillir suffisamment la solution. La même réaction est presque immédiate à froid, en dissolvant le camphre de patchouli dans l'acide acétique anhydre.

Ce carbure a été préparé en chauffant pendant quelques heures à 100° la solution de camphre dans un mélange d'acide acétique anhydre et cristallisable. Le contenu des tubes s'est divisé en deux couches, dont la supérieure constitue le carbure. Lavé et purifié convenablement, il bout, corrections faites, à 252-255°, sous la pression de 743 millimètres. Une ou deux rectifications sur le sodium le donnent presque incolore ; il paraît s'altérer un peu à chaque distillation ; il reste toujours dans la cornue quelques gouttes fortement colorées. Ce carbure, qu'on pourrait appeler *patchouline*, est un liquide peu mobile, sans odeur lorsqu'il vient d'être distillé, mais prenant à la longue une odeur colophénique, en même temps qu'il

s'oxyde et se colore. Sa densité est de 0,946 à zéro et 0,937 à 13°,5. Il dévie fortement à gauche la lumière polarisée.

Les analyses répondent à la formule $C^{30}H^{24}$.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec ne s'y combine pas; le produit, simplement lavé à l'eau, ne retient que des traces de chlore. Les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique ne le dissolvent pas, mais le colorent en rouge d'une manière tout à fait caractéristique, le dernier surtout. L'acide nitrique l'attaque à chaud en donnant une résine acide. Peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, il se dissout en toutes proportions dans l'éther, la benzine, etc. L'ensemble de ses propriétés physiques le rapproche de l'essence de cubèbe; il en diffère en ce qu'il ne se combine pas à l'acide chlorhydrique.

Note sur la recherche de l'acide rosolique dans les vins en présence de la fuchsine; par MM. Guyot et Bidaux (1). — On sait que la fuchsine se *décolore en présence de l'ammoniaque* et *que l'éther enlève du mélange la base colorante*, qui peut être reconstituée par l'addition d'un acide. Dans ces conditions l'acide rosolique donne une teinte rose caractéristique et *ne cède rien à l'éther*.

Chauffé avec du fulmicoton l'acide rosolique se fixe sur la matière azotée qui prend *une belle teinte rose* en présence de l'ammoniaque. Le fulmicoton coloré en rose par la fuchsine se *décolore* au contraire *par l'action de l'ammoniaque*.

Il est important de remarquer que, tandis que l'ammoniaque rend blanche la matière colorante de la fuchsine, le même alcali développe avec l'acide rosolique une nuance rose que *surnage l'éther incolore*. Avec l'acide rosolique, c'est le *liquide aqueux* qui est coloré, tandis que si l'on acidifie de l'éther

(1) L'acide rosolique, découvert en 1834 par Runge, s'obtient par le procédé de M. Persoz fils, en traitant le phénol par un mélange d'acides sulfurique et oxalique. Il se présente sous la forme d'une poudre rouge, fond à 80° et par le refroidissement il se prend en masse ayant un reflet vert métallique. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther qu'il colore en rouge brun. Il se combine avec les alcalis et produit une belle coloration d'un rouge violacé. P.

ammoniacal fuchsiné, c'est l'éther qui prend la teinte rose caractéristique. Il a y donc, dans ces expériences comparatives, deux réactions bien nettes, qui peuvent être mises à profit pour l'examen des liquides contenant les deux matières colorantes.

Ces réactions étant bien connues, il devient facile de séparer d'une même solution les deux matières colorantes. 1° On verse le liquide à examiner dans un flacon, on y ajoute de l'ammoniaque, on agite avec de l'éther, puis on décante. L'éther se colore en rose en présence de l'acide acétique. Cette expérience peut être contrôlée à l'aide du fulmicoton qui se colore en rose. On a ainsi les réactions de la fuchsine. 2° Le liquide aqueux peut servir pour une contre-épreuve. L'ammoniaque qu'il contient est chassée ; on y ajoute de l'acide acétique qui communique une teinte jaunâtre. Traité alors par l'éther et l'ammoniaque, il se trouve dans les conditions voulues pour fournir l'une des réactions qu'on vient d'indiquer.

Si l'on traite un liquide contenant de l'acide rosolique et de la fuchsine par l'acide acétique et l'éther, ces deux matières colorantes sont enlevées et l'on a ainsi une dissolution d'acide rosolique jaunâtre et de la fuchsine rose. Séparé du liquide aqueux, l'éther coloré fournit une réaction très-nette. Quelques gouttes d'ammoniaque décolorent l'éther et colorent en rose la couche inférieure ; la fuchsine disparaît et l'acide rosolique passe dans la solution ammoniacale.

Nouvelles recherches sur les ferments contenus dans les végétaux. — Effets de l'oxydation du fer sur les matières organiques; par M. C. Kosmann. — M. Kosmann a complété ses recherches sur le ferment de la digitale. (Voir ce recueil, t. XXII, p. 335-420.) Il a observé que les feuilles cueillies sur le déclin de la floraison, séchées et épuisées par l'eau froide donnent 0,30 p. 1,000 de ferment sec. Ce sont des grains amorphes, transparents, légèrement brunâtres, après avoir été précipités deux fois par l'alcool. Le macéré aqueux fut évaporé à 30° après la séparation du ferment, et se prit en une masse brune remplie de grains cristallins très-amers. Le résidu ayant été repris successivement par l'alcool, le chloroforme, l'eau, etc.,

l'auteur obtint avec les feuilles sèches 0,78 p. 1,000 de digitaline. Cette partie de la note de M. Kosmann contient des faits intéressants sur la digitaline, la digitalirétine, le ferment digitalique, mais le défaut de place ne nous permet pas de les reproduire.

L'auteur a cherché et découvert le ferment végétal dans un grand nombre de plantes telles que les Algues d'eau douce, les Lichens, les Parmelia, les Champignons, les Agarics, les Légumineuses, les Gentianées, les Papavéracées, etc. Il a fait connaître le procédé qu'il emploie pour le séparer, et le mode d'action de ce ferment.

Suivant M. Kosmann, l'ébranlement chimique qui se manifeste lors de la décomposition de ce ferment et qui se communique à l'amidon, au sucre et aux glucosides n'est pas un fait isolé et spécial à ce ferment; le même fait se reproduit dans l'action chimique qui s'effectue lors de l'oxydation du fer au contact de l'eau et de l'air. Ainsi, de l'amidon cru pulvérisé a été mis en contact avec de l'eau, un cylindre de cuivre et trois lames de fer à la température de 22°. Après dix-sept heures, une portion de l'amidon était convertie en dextrine et en glucose; après deux jours, la quantité de ces dernières substances avait augmenté et la liqueur se remplissait d'oxyde ferrique hydraté. Il s'est formé aussi de l'acide butyrique. D'autres expériences ont donné les mêmes résultats. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Des extraits pharmaceutiques. — Observations sur le rendement; par M. Ch. PATROUILLARD, de Gisors.

Plusieurs pharmacologistes ont déjà proposé d'amener les préparations pharmaceutiques de la classe dite des galéniques à une uniformité de composition plus parfaite que celle qu'on obtient en se bornant uniquement à exécuter avec rigueur les procédés opératoires décrits dans la pharmacopée officielle.

Dès l'année 1856, M. Ferrand, de Lyon, proposait, pour régulariser la composition des alcoolatures, de doser la quantité d'extraits que ces médicaments renferment, et de les amener ensuite, par une addition convenable d'alcool, dont une partie a été, au moment de la préparation, réservée pour cet usage, à un degré de dilution tel, que toutes les alcoolatures continssent la même proportion d'extrait.

L'année dernière, M. Guichard a attiré de nouveau l'attention des pharmaciens sur les variations que l'on observe dans les quantités d'extraits que l'on obtient des matières premières, même de celles qui sont choisies dans les meilleures conditions ; il a proposé de ramener chacune de ces préparations à une quantité constante prise pour type, qui serait actuellement le chiffre de rendement inscrit au tableau que renferme la pharmacopée ; et l'agent destiné à ramener les extraits à ce type serait la glycérine qu'on y introduirait pendant la préparation même, et dont la quantité à ajouter serait déterminée par un dosage préalable de la richesse en extrait de la liqueur soumise à la concentration.

L'addition de la glycérine aux extraits est assurément avantageuse dans un grand nombre de cas ; elle assure leur conservation et rend leur homogénéité plus parfaite ; elle les rend plus maniables, lorsqu'il s'agit de les employer à la préparation des sirops, des potions, des pommades, etc., tous genres de médicaments pour lesquels il est indispensable de les rendre plus ou moins fluides ; mais cet avantage se changera en inconvénient, lorsque l'on destinera les extraits à la préparation des pilules ; dans certains cas, on se verra obligé d'y incorporer une quantité de poudre inerte, beaucoup trop considérable pour les amener à la consistance convenable requise pour les pilules. D'où il suit que le pharmacien devrait avoir à sa disposition deux sortes de chaque extrait; l'un additionné de glycérine et l'autre de consistance pilulaire.

En outre cette addition de glycérine ne sera possible que dans le cas où la substance traitée produira une quantité d'extrait inférieure au chiffre inscrit dans le tableau de la pharmacopée; elle deviendra inutile, lorsque le rendement sera égal à ce chiffre, et nuisible, par conséquent, lorsqu'il le dé-

passera ; et c'est ce qui arrivera fréquemment. Pour remédier à ce dernier inconvénient, il faudrait donc adopter, pour les rendements-types, d'autres chiffres que ceux de la pharmacopée, et alors ces chiffres restent à déterminer.

Le moyen que propose mon honorable confrère, pour unifier les extraits au point de vue pharmacologique, sera donc insuffisant; et, s'il peut être adopté par les pharmaciens qui veulent atteindre une uniformité de plus en plus parfaite et si désirable dans tous les médicaments qu'ils préparent, ce ne sera qu'à la condition de ne pas le généraliser, pour les raisons que je viens d'indiquer, et d'arriver ensuite, le plus promptement possible, à être en possession d'une méthode encore plus exacte.

Pour appuyer ces objections, je vais rapporter ici les rendements de plusieurs extraits que j'ai obtenus dans mon laboratoire; les substances mises en œuvre étaient choisies de la meilleur qualité, et les procédés suivis ont été ceux du Codex, quelquefois avec des modifications que je regarde comme tout à fait secondaires.

Le quinquina calisaya en belles écorces plates m'a donné, à trois reprises différentes, un rendement de 100 p. 1,000 en extrait aqueux, tandis que le Codex indique 154 p. 1,000. Ces extraits étaient de consistance très-ferme, et dès qu'on voulait les ramollir un peu par une addition d'une faible quantité d'eau distillée, ils montraient aussitôt de la tendance à se couvrir de moisissures. Faudra-t-il additionner ces extraits de plus de la moitié de leur poids de glycérine pour les ramener au chiffre du Codex? On hésiterait certainement à le faire devant un si grand écart entre le rendement obtenu et le chiffre proposé pour type.

Le suc de belladone, qui, d'après le tableau du Codex, doit produire 20 p. 1,000 d'extrait, m'a donné les rendements suivants : 21,5 — 23, — 24, — 25 (deux fois), — 28 et 29, soit en moyenne 25 p. 1,000. Pour la préparation de cet extrait, j'ai adopté une modification au procédé du Codex, qui consiste à piler de nouveau le marc de plante avec une trè-petite quantité d'eau distillée, et à la soumettre une seconde fois à la presse. Le liquide qui s'écoule est recueilli et clarifié à part, et ce n'est

que lorsqu'il a été réduit en consistance sirupeuse par l'évaporation, qu'on le mélange avec le suc exprimé en premier lieu et qu'on achève la préparation.

Les chiffres exprimant ces divers rendements peuvent indiquer quelle est l'influence du sol, dans une même année, sur le rendement en extrait; ainsi, dans le même mois de mai de l'année 1875, j'ai obtenu 21,5 p. 1,000 en extrait avec de la belladone venue dans les décombres d'une carrière de pierre à bâtir, et 29 p. 1,000 avec de la belladone croissant sur une pente crayeuse, et mélangée d'une petite quantité de la même plante récoltée dans un jardin. J'ai aussi obtenu 28 p. 1,000 avec de la belladone sauvage mélangée d'une certaine quantité de cette plante tirée du même jardin. Je dis que ces chiffres ne sont comparables d'une manière absolue, que pour une année, car dans le mois de mai dernier, avec la belladone venue dans le même terrain que celle qui, l'année dernière, m'avait donné 21,5 pour 1,000 d'extrait, j'en ai obtenu 25 p. 1,000 en la traitant de la même manière.

De la jusquiame, traitée par la même méthode que la belladone, n'a donné au contraire que 18 p. 1,000 l'année dernière, tandis que cette année, j'ai eu un rendement de 33 p. 1,000; le Codex indique 24 p. 1,000.

Les feuilles sèches d'absinthe n'ont fourni que 155 p. 1,000 au lieu de 190, chiffre du Codex. Il est probable que la différence qui s'élève entre ces deux nombres, est due à une imperfection du procédé décrit dans la pharmacopée pour la prépation de l'extrait aqueux d'absinthe; j'ai fait dernièrement une nouvelle opération en modifiant un peu ce procédé; le rendement obtenu a été si considérable, que je préfère, pour plus de certitude, recommencer l'expérience avant de donner de nouveaux chiffres.

La coloquinte a donné 197 p. 1,000, en extrait alcoolique, tandis que le Codex n'indique que 150; — l'écorce de monésia 250 en extrait alcoolique, le chiffre donné par le Codex étant 200 seulement.

De telles variations dans les rendements en extrait des diverses substances qui viennent d'être énumérées ne pourront certainement pas être toutes corrigées à l'aide de la glycérine

et en se basant sur les chiffres qui figurent au tableau de la pharmacopée. Pour obtenir la précision que nous cherchons à atteindre dans nos préparations galéniques, je préférerais, et c'est aussi l'opinion de mon honorable collègue M. Guichard, et celle de beaucoup de pharmacologistes modernes, que l'on entrât dans une voie beaucoup plus scientifique, et par conséquent plus rationnelle, c'est-à-dire que l'on s'attachât dans tous les extraits, et en général dans toutes les préparations pharmaceutiques dont la nature du principe actif le permet, à déterminer la proportion exacte de ce principe actif lui-même, et à prendre cette détermination pour base de la dilution ou de la concentration à donner à ces préparations.

Cette voie a déjà été montrée par plusieurs expérimentateurs, entre autres, MM. Lepage, de Gisors, Gundermann, etc.; M. Dragendorff, de Dorpat, vient de l'ouvrir plus largement; cependant les méthodes qu'il indique sont encore difficiles à pratiquer; le but auquel il faut tendre aujourd'hui, c'est de perfectionner ces méthodes pour les rendre d'une exécution prompte et facile.

Observations sur le charbon végétal; par M. Jaillard, pharmacien principal.

On admet généralement que les charbons de bois sont composés de carbone provenant de la destruction de toutes les substances organiques qui existent dans les végétaux, et de matières organiques identiques à celles qui restent, après leur combustion, sous la forme de cendres.

Cependant quand on fait avec soin l'analyse des charbons, on reconnaît qu'ils renferment des principes organiques qui ont résisté à la haute température à laquelle ils ont été soumis. Parmi ces derniers, nous citerons l'acide acétique, qui s'y rencontre à l'état d'acétate de potasse et en quantité plus ou moins considérable suivant que les charbons ont été préparés par la méthode des forêts ou par la méthode de Lebon.

Le procédé à employer pour isoler ce sel est très-simple; il consiste à lessiver une certaine quantité du produit à essayer,

à évaporer les eaux de lavage jusqu'à siccité, à reprendre le résidu qu'elles ont laissé par de l'alcool à 95°, à séparer celui-ci des parties insolubles à l'aide de la filtratioa et à l'évaporer complétement.

On reconnaît alors que la solution alcoolique abandonne une matière saline, très-hygrométrique, qui se transforme par la chaleur en carbonate alcalin, qui laisse dégager d'abondantes vapeurs d'acide acétique sous l'influence de l'acide sulfurique et qui, en un mot, présente tous les caractères de l'acétate de potasse.

Nous avons constaté que la quantité d'acétate de potasse était plus considérable dans le charbon obtenu en vase clos que dans les autres et que dans ce cas elle pouvait s'élever jusqu'à 3gr,7 p. 1,000.

Calculs très-rares d'Urostéalithe (?); par M. Vidau, pharmacien-major au Val-de-Grâce.

Nous avons eu à examiner des calculs très-curieux remis par M. le Dr Chauvel professeur agrégé au Val-de-Grâce, et retirés de la vessie d'un malade mort d'un cancer du rectum.

Ces calculs, de la forme et de la grosseur d'une fève ordinaire, sont composés d'une partie intérieure de consistance molle. onctueuse et d'une enveloppe solide. Leur couleur est brune. *La partie interne* ne se dissout pas dans l'eau, à peine dans l'alcool, a peu près complétement dans l'éther. Ce qui est dissous par l'alcool renferme la plus grande partie de la matière colorante brune, laquelle ne contient pas de pigments biliaires. Le reste est une sorte de graisse de la consistance du suif, se ramollissant et se boursouflant par la chaleur, en répandant une odeur forte et désagréable, brûlant ensuite avec une flamme fuligineuse éclairante, saponifiable par les alcalis, tachant le papier, présentant en résumé les caractères des corps gras.

Les cendres provenant de la calcination de ce noyau sont formées de carbonate et de phosphate de chaux.

L'enveloppe solide des calculs a la même composition.

Les concrétions urinaires dont nous venons de parler sont excessivement rares; Neubauer et Vogel (de l'urine et des sédiments urinaires) donnent, d'après F. Haller, in s. Archiv 1845 et W. Moore, Dublin, *Quarterly Journal*, 1854, une description de calculs formés d'une matière appelée *urostéalithe*, qui possède les caractères que l'analyse nous a permis d'assigner aux noyaux mous des produits que nous avons examinés et semble par conséquent identique.

Une seule réaction indiquée par Neubauer et Vogel n'a pu être reproduite : « L'urostéalithe amorphe qui reste lorsqu'on évapore la solution éthérée se colore en violet, si l'on continue à chauffer. »

Crayon à l'huile de Croton; par M. LIMOUSIN, pharmacien.

Afin d'éviter la diffusion de l'huile de Croton sur les surfaces où on l'applique à l'état liquide, j'ai préparé pour le docteur Ladreit de La Charrière des crayons qu'il utilise dans le traitement de la teigne tonsurante où il conseille l'emploi de ce médicament qui lui a toujours donné des résultats satisfaisants. (Voir *Bulletin de thérapeutique*, 15 août 1876, page 97.)

Ces crayons ont la forme d'un petit cylindre de 8 à 9 millimètres de diamètre. Pour empêcher la volatilisation des principes âcres de l'huile, on les recouvre d'une feuille d'étain pur et on les conserve, à l'abri de l'air, dans des étuis métalliques nickelés.

Je les prépare d'après la formule suivante :

Beurre de cacao.	1 partie.
Cire blanche.	1 —
Huile de croton-tiglium.	2 parties.

On fond au bain-marie dans un petit ballon en verre le beurre de cacao et la cire blanche, puis on ajoute l'huile en ayant soin de tenir le récipient bien fermé avec un bouchon de liége. Quand le mélange commence à se refroidir, on le coule dans des moules cylindriques où il ne tarde pas à se solidifier.

Ainsi que le fait remarquer le docteur Ladreit de La Charrière, ce mode d'application de l'huile de Croton est appelé à rendre des services en dehors du traitement de la teigne, car il met cette substance à l'abri de toute erreur et il permet de bien en limiter les effets. C'est, ajoute-t-il, surtout dans le traitement des maladies des enfants qu'il sera particulièrement utile.

Je crois qu'il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que dans ce mélange avec des corps gras solides, bien qu'elle ne s'y trouve que dans la proportion de 50 p. 100, l'huile de Croton a une action révulsive plus énergique que lorsqu'on l'emploie en nature. En effet, sa fluidité jointe à sa volatilité diminue son activité dans une proportion notable quand on l'applique sous forme liquide. Sous forme de crayon, on circonscrit d'une façon beaucoup plus nette la région où l'on veut utiliser son action irritante.

Avant de présenter cette note, j'ai voulu me rendre compte du degré de conservation des propriétés de l'huile de Croton préparée sous cette forme, et je puis dire que des crayons fabriqués depuis sept mois ont produit, dans le service du docteur Jules Simon, à l'hôpital des Enfants, des effets aussi énergiques que ceux qui venaient d'être récemment préparés.

Sur le dosage du chlore dans les hypochlorites par le sulfate de protoxyde de fer; par M. Benoît, correspondant de la Société de pharmacie.

Le dosage du chlore dans les hypochlorites par le sulfate de protoxyde de fer a été proposé par Otto. Il est d'une exécution facile et très-exact, lorsque le sulfate de protoxyde de fer est pur et parfaitement desséché. Il repose, comme on sait, sur la transformation de ce sel en sulfate de peroxyde de fer, sous l'influence du chlore et d'un excès d'acide

$$2FeO, SO^3 + SO^3 + HO + Cl = Fe^2O^3, 3SO^3 + ClH.$$

Otto conseille de préparer la dissolution normale de sulfate de protoxyde de fer en dissolvant $3^{gr}.924$ de ce sel pur et

sec dans 200 centimètres cubes d'eau distillée et en acidulant la liqueur avec de l'acide sulfurique pur. D'un autre côté, on dissout 5 grammes de chlorure de chaux dans 20 centimètres cubes d'eau, on en remplit une burette divisée en dixièmes de centimètre cube et l'on verse cette dissolution goutte à goutte dans celle de sulfate de protoxyde de fer jusqu'à ce que le mélange ne précipite plus par le prussiate rouge de potasse. Pour s'en assurer, on ajoute quelques gouttes du mélange à une goutte de réactif sur une plaque blanche de porcelaine et l'on s'arrête dès qu'il ne se forme plus de précipité bleu.

Suivant M. Benoît, les liqueurs employées dans le procédé d'Otto sont trop concentrées et elles ne peuvent s'appliquer au dosage des solutions officinales d'hypochlorites. L'auteur propose donc : 1° de délayer le chlorure de chaux sec à essayer dans la même quantité d'eau que celle que prescrit le Codex pour la préparation des solutions d'hypochlorites ; 2° d'opérer sur 0^{gr},3924 de sulfate de protoxyde de fer, au lieu de 3^{gr},924.

On sait que 100 grammes de chlorure de chaux sec sont divisés dans 4^{kil},500 d'eau pour former, après filtration, la solution officinale de chlorure de chaux, et que 100 grammes de chlorure de chaux sont précipités par 200 grammes de carbonate de soude pour former, avec 4^{kil},500, la solution de chlorure de soude.

Dans ces conditions, 5 grammes de chlorure de chaux sec ne sont plus représentés par 20 centimètres cubes ou 200 divisions de la burette, mais par 225 centimètres cubes ou 2,250 divisions. Par le procédé d'Otto, il faut 22^{cc},2 ou 222 divisions d'une solution de chlorure de chaux à 90 litres de gaz par kilogramme, pour peroxyder 3^{gr},924 de sulfate de protoxyde de fer. Avec la solution de chlorure de chaux faite conformément à la formule du Codex, on en emploierait 250 centimètres cubes ou 2,500 divisions ; mais en ne prenant que 0^{gr},3924 de réactif, il ne faut plus verser que 25 centimètres cubes ou 250 divisions qui renferment 0^{gr},05 de chlore, au lieu de 0^{gr},5.

L'essai des hypochlorites, rendu ainsi uniforme, gagne en précision, parce qu'il se fait avec des liqueurs très-étendues. La limite de sensibilité du réactif est bien loin d'être atteinte

puisqu'elle décèle $\frac{1}{440000}$ de fer au minimum d'oxydation. En effet, la quantité de fer contenue dans $0^{gr},3924$ de sulfate de protoxyde de fer est égale à $0^{gr},0792$. Or un milligramme de fer dissous dans 440 centimètres cubes d'eau étant encore appréciable par le cyanure rouge, à plus forte raison 79 milligrammes le seront-ils étant dissous dans 45 centimètres cubes d'eau, si le chlorure est à 90 litres par kilogramme.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 8 JANVIER 1876.

Présidence de M. Marais.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. Coulier, président pour l'année 1876, remercie ses collègues de la bienveillance qu'ils lui ont témoignée pendant la durée de ses fonctions et rappelle les pertes douloureuses éprouvées par la Société.

M. Coulier invite ensuite MM. Marais, président, Méhu, vice-président, et A. Petit, secrétaire annuel, à prendre place au bureau.

M. Marais remercie la Société de l'honneur qu'elle lui a fait en l'appelant à la présidence, et sur sa proposition des remercîments sont votés au bureau sortant.

La correspondance manuscrite comprend : Une note dans laquelle M. Stanislas Martin présente à la Société et offre au Musée de l'École de pharmacie, un échantillon d'écorce de Mutambo, très-employée au Brésil, et des feuilles de Timbo;

Une note de M. Eugène Benoît, pharmacien à Joigny et membre correspondant de la Société, sur l'essai du chlorate de potasse. Ce procédé est basé sur la transformation des protosels de fer en persels par le chlorate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique concentré.

La correspondance imprimée contient :

Un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro de

la *Revista pharmaceutica*, organe de la Société de pharmacie argentine; un numéro de l'*Anzeigen Blatt zur Zeitschrift des Algemeinen Œsterreiches Apotheker Vereines;* deux numéros de l'Art dentaire; un numéro du Bulletin de la Société royale de médecine de Bruxelles; deux numéros du Moniteur de thérapeutique; deux numéros de la Pharmacie, de Lyon; un numéro de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro du Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux.

M. Bourgoin offre à la Société son mémoire sur la série succinique, mémoire qui a eu l'honneur d'être inséré au *Recueil des savants étrangers.*

M. Poggiale présente, de la part de M, Balland, une note sur l'emploi des sucres azurés à l'outremer dans certaines préparations pharmaceutiques.

M. Planchon présente, à la Société de l'écorce de Hoang-Nau, préconisée par les missionnaires contre la rage et la lèpre. M. Planchon fait observer que cette écorce, très-amère, présente de grandes analogies avec l'écorce de fausse angusture; il pense qu'elle doit provenir d'une plante de la famille des Strychnées.

M. Schaeuffèle propose de discuter de suite les formules présentées par la commission des remèdes nouveaux, et demande à la Société de voter le tirage à part d'un certain nombre d'exemplaires qui seraient vendus au profit de la caisse de la Société. Cette proposition est adoptée.

M. Limousin demande qu'une séance supplémentaire soit consacrée à la discussion de ces formules afin de les publier dans un bref délai. — La Société décide qu'une séance supplémentaire aura lieu dans quinze jours.

M. Fr. Wurtz est nommé archiviste en remplacement de M. Baudrimont, démissionnaire. Des remercîments sont votés à M. Baudrimont.

M. Stanislas Martin lit en son et au nom de M. Mialhe un rapport sur les comptes du trésorier. Sur la proposition de la commission, des remercîments sont votés à M. Desnoix.

M. Lefort lit un rapport sur Sérullas, Gaudichaud, Pelletier et Caventou. La commission propose de demander à M. le

préfet de la Seine de donner à quatre rues de Paris les noms de ces pharmaciens éminents.

M. Vidau présente au nom de M. Leard, pharmacien à Paris, un compte-gouttes-filtre.

M. Poggiale rend compte des travaux présentés à l'Académie des sciences. Il appelle l'attention de la Société sur les divers procédés proposés pour la recherche de la fuchsine dans les vins, sur l'oxyde d'éthylène découvert par M. Wurtz et sur les moyens de reconnaître dans le même liquide l'acide rosolique et la fuchsine par MM. Guyot et Bidaux.

M. Limousin lit une note sur l'emploi de l'huile de Croton sous forme de crayons et fait ressortir les avantages que paraît présenter ce nouveau genre de médication.

Comme membre du jury d'admission de la classe 53, M. Limousin offre à ses collègues de leur servir d'intermédiaire pour présenter les instruments employés dans l'art pharmaceutiques et qu'ils désireraient voir figurer à l'exposition de 1878. Il leur annonce qu'une vitrine collective sera mise à la disposition de ceux qui n'auraient besoin qne d'un espace restreint.

MM. Boymond, Latour, Marty, Vigier et Yvon sont nommés membres de la commission pour le prix des thèses déposées pendant l'année scolaire 1875-1876.

La Société commence ensuite la discussion des formules proposées par la Commission des remèdes nouveaux.

La séance est levée à quatre heures.

REVUE MÉDICALE.

Note sur le Piper, appelé Jaborandi dans la province de Rio-de-Janeiro; par M. A. GUBLER.

Outre le Jaborandi du D[r] Coutinho (*Pilocarpus pennatifolius*) dont les propriétés sialagogues et sudorifiques sont si remarquables, il existe, comme on sait, dans le vaste empire du Brésil, un grand nombre de plantes usitées contre les morsures

d'animaux venimeux et qui portent le nom vulgaire de « Jaborandi. »

Toutes ces espèces botaniques se répartissent en deux familles seulement : les Rutacées et les Pipéracées. Parmi ces dernières les auteurs mentionnent comme particulièrement efficaces les *Piper citrifolium* et *P. reticulatum*. Or, le Jaborandi de la province de Rio-de-Janeiro sur lequel M. Gubler vient de publier une note dans le *Journal de thérapeutique* (n°s 22, 25 novembre 1876) semble devoir être rapporté à l'une ou à l'autre de ces deux espèces voisines qui mériteraient peut-être d'être fusionnées en une seule.

C'est d'ailleurs un arbrisseau atteignant ordinairement et pouvant dépasser beaucoup un mètre de hauteur, dont les tiges fasciculées à la base, simples et dénudées dans la moitié de leur longueur, cylindriques, très-droites et articulées à la manière de celles des bambous, sont chargées en haut de feuilles alternes, brièvement pétiolées, ovales, lancéolées ou un peu obtuses, d'un vert foncé, entremêlées parfois de chatons de fleurs mâles.

La figure ci-contre donne une excellente idée du port élégant de cette plante. Elle est la reproduction exacte d'un dessin exécuté d'après nature par un jeune confrère de la marine, du plus grand avenir, M. le Dr Jules Crevaux, et adressé par lui à M. le professeur Leroy de Méricourt (en date de Montevideo, le 25 mai 1875). Une provision du Jaborandi de la province de Rio, récoltée par les soins d'un médecin distingué de la marine brésilienne, M. le Dr da Veiga, accompagnait cet envoi et a permis à M. Gubler d'entreprendre, avec la collaboration d'habiles expérimentateurs, l'étude chimique, physiologique et thérapeutique de cette espèce de *Piper*.

Voici, d'après M. Gubler, les propriétés organoleptiques du *Piper* Jaborandi. — Les feuilles (et la plante entière) exhalent une odeur légèrement aromatique, plus prononcée quand on les froisse entre les doigts. Mâchées, elles ne tardent pas à déterminer une saveur comme acidule au début, puis chaude, aromatique, enfin très-piquante et tout à fait comparable à celle de la racine de pyrèthre.

Cette saveur se retrouve dans les tiges et surtout dans les ra-



cines où elle acquiert un très-haut degré d'intensité, principalement dans les divisions un peu volumineuses, de la grosseur d'une plume de corbeau par exemple, et qui offrent à l'extérieur une coloration grise assez foncée. Les divisions plus menues et blanchâtres sont peu sapides et les plus fines n'ont pour ainsi dire aucun goût. Ces différences dépendent de la constitution et de l'épaisseur de la couche corticale qui paraît être le siége du principe actif à l'exclusion du cylindre fibro-vasculaire, ou *medutillium.*

Lorsqu'on mâche un fragment de racine bien choisi, voici ce qu'on observe. D'abord il n'y a pas de sensation gustative; le picotement se fait même encore attendre un court instant après que les tissus végétaux sont imprégnés de salive. Il semble que le principe actif, non préformé, prenne naissance dans l'eau, en vertu d'une fermentation spéciale analogue à celles qui dégagent de l'essence d'amande amère ou de l'essence de moutarde.

Mais, une fois ressentie, la saveur acquiert rapidement une grande énergie; de piquante elle devient pour ainsi dire cuisante et s'accompagne de phénomènes étranges, de scintillations douloureuses, de frémissements vibratoires dans la langue et les lèvres, comme si ces organes étaient traversés par des aigrettes émanées d'un pinceau électrique.

En même temps on observe une sécrétion très-active de toutes les glandes buccales et surtout une salivation d'une abondance extraordinaire.

Ces phénomènes persistent encore quelques moments après qu'on a rejeté la pulpe sapide; ensuite ils décroissent et s'éteignent, laissant à leur suite une sensation de fraîcheur et un certain degré d'anesthésie gustative. Mais, au bout de quelques minutes, les choses sont revenues à l'état normal.

Vient-on à déglutir la salive chargée du principe actif, on éprouve dans l'arrière-gorge une impression de chaleur et d'âcreté qui se propage dans l'œsophage et jusque dans l'estomac, où elle donne lieu à une sensation analogue à celle de la faim.

Nous verrons plus loin, à l'occasion de nos essais thérapeutiques, si l'influence du Poivre-Jaborandi se fait sentir sur tout le système et par quels symptômes elle peut se manifester.

Composition chimique. — Elle a été étudiée, par M. E. Hardy, à qui la science est redevable de la découverte de la pilocarpine et qui a consigné les résultats dans la note suivante :

« Des expériences préliminaires permirent de constater dans les infusions de cette plante la présence d'un alcaloïde.

« Les feuilles et les tiges furent pulvérisées et mises à macérer avec trois fois leur poids d'alcool à 90° aiguisé de 8 grammes d'acide chlorhydriqne par litre. On décanta l'alcool après quatre jours, on remit de nouvel alcool acidulé, et l'on répéta trois fois la même opération pour arriver à un épuisement complet.

« Les solutions alcooliques furent concentrées par la distillation et le liquide restant évaporé au bain-marie en consistance d'extrait. Cette partie de l'opération s'accompagne du dégagement d'une essence qui irrite fortement les yeux.

« L'extrait alcoolique fut repris avec de l'eau, et la solution aqueuse évaporée et décomposée par l'ammoniaque en présence d'un excès de chloroforme. Le chloroforme évaporé laissa la base libre et encore impure. On la reprit par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. La majeure partie de la matière entra en solution. Après avoir filtré, on évapora le liquide, et on le décomposa de nouveau par l'ammoniaque en présence d'un excès de chloroforme. En séparant et en évaporant le chloroforme on obtint la base à l'état de liberté; elle se déposa avec un aspect cristallin et une teinte légèrement jaunâtre.

« Cette base présente les réactions caractéristiques des alcaloïdes; ses solutions précipitent en blanc par l'iodure double de mercure et de potassium, et par l'iodure de potassium ioduré (réactif de Bouchardat).

« On distille une autre partie des feuilles avec de l'eau pour obtenir l'essence, mais on ne peut en recueillir qu'une quantité trop faible pour en faire l'étude.

« L'alcaloïde fut dissous dans de l'eau très-faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, et l'on étudia son action physiologique sur les animaux. »

D'un autre côté, l'action physiologique étudiée expérimen-

talement sur les animaux par M. le Dr Bochefontaine, se trouve précisée en ces termes :

« En résumé, conclut M. Bochefontaine, cet agent toxique, n'agit pas sur le cœur, il n'influence pas la contractilité musculaire, il n'est pas convulsivant. Il paraît avoir la propriété d'empêcher les excitations mécaniques ou électriques des nerfs mixtes, comme le sciatique, d'être transmises aux muscles. Il paraît même posséder le pouvoir paralysant d'emblée, et cette propriété semblerait le distinguer d'avec le curare. En effet, la période d'action paralysante du curare est ordinairement précédée de quelques légers mouvements spasmodiques qui n'ont pas été observés chez les grenouilles intoxiquées avec l'alcaloïde du faux Jaborandi. »

Applications thérapeutiques. — Ainsi que le fait remarquer M. Gubler, les effets observés chez l'homme à la suite de l'administration de doses, à la vérité assez faibles, n'étaient guère de nature à faire prévoir une action physiologique aussi violente de la part de l'alcaloïde du Piper de Rio-de-Janeiro.

Ses premiers essais, en 1875, avec la plante relativement fraîche, n'ont pas révélé une activité très-grande, en comparaison de la puissance excessive du *Pilocarpus pennatifolius*. A part la sensation poivrée dans la bouche et la gorge ainsi que la chaleur dans l'estomac, des doses de 4 à 6 grammes de feuilles en infusion théiforme n'ont produit que des phénomènes légers de sialorrhée et de diaphorèse. Encore pouvait-on se demander si l'accroissement de la sécrétion salivaire n'avait pas été provoqué par action réflexe à la suite de l'impression gustative, et si la transpiration halitueuse n'était pas la conséquence de l'ingestion d'une boisson aromatique chaude, mais dépourvue de toute vertu diaphorétique spéciale.

Les tentatives renouvelées à plusieurs reprises à l'hôpital Beaujon, dans le courant de cette année, ont été moins fructueuses encore. Administré à un rhumatisant qui portait un épanchement considérable dans la plèvre, il n'a produit ni salivation, ni sudation, ni diurèse aqueuse. Dans un cas de néphrite albumineuse aiguë, où les reins ne pouvaient tolérer les diurétiques excitants, ni l'estomac les préparations de digitale, et qui réclamait impérieusement l'emploi des diaphorétiques,

ses effets ont été absolument nuls; tandis que le lendemain, sous l'influence de 4 grammes de Jaborandi du D[r] Coutinho en infusion dans 100 grammes d'eau, le malade salivait abondamment, suait au point d'être obligé de changer deux fois de chemise et cependant urinait davantage, ce qui détermina une détente marquée dans sa situation et devint le point de départ d'une amélioration progressive aboutissant à la disparition complète de l'albumine ainsi que de l'anasarque.

De ces faits négatifs, M. Gubler tire les conclusions suivantes :

« Premièrement, il existe un contraste frappant entre les manières d'agir du *Pilocarpus pennatifolius* et du *Piper reticulatum.* Avec une action topique presque insignifiante, le premier manifeste une action diffusée d'une énergie incomparable; le second, au contraire, très-agressif pour les organes placés à l'entrée des premières voies, se montre à peu près inerte une fois qu'il est dans la circulation sanguine.

« En second lieu, cette inertie du Piper est sans aucun doute plus apparente que réelle : elle tient à l'insuffisance des doses employées. Il faudra donc à l'avenir administrer des quantités plus massives des feuilles ou, mieux encore, des racines du Jaborandi de Rio afin d'en obtenir des effets physiologiques évidents.

« Mais, si l'alcaloïde découvert par M. E. Hardy est un gage certain de l'efficacité du *Piper reticulatum*, les curieuses expériences de M. Bochefontaine nous montrent qu'il ne faut pas en chercher les manifestations primordiales du côté des appareils sécrétoires, puisque le nouvel agent serait un poison du système moteur, très-voisin du curare. »

Sur quelques propriétés physiques des eaux communes; par M. Gérardin.

Au point de vue physique, les eaux sont *bleues* ou *vertes.*

La couleur bleue est la couleur naturelle des eaux pures comme les eaux de la Vanne ou de la Dhuis. J'ai reconnu, par l'analyse microscopique des résidus des eaux évaporées dans le

vide au moyen de l'appareil inventé par M. le baron Thénard, que la couleur verte est due à des myriades d'algues microscopiques, appartenant au genre *Chrococcus* (*Chrococcus virescens* de Hentzsch). Elle dénote une altération plus ou moins profonde de l'eau par les matières organiques en décomposition.

L'eau bleue est brillante comme du cristal de roche; elle se laisse traverser par la lumière, et ne réfléchit pas les images; elle est un peu rêche au toucher, elle coule sur un fond qui ne cède pas sous la pression des pieds, elle n'a pas d'odeur; sa saveur est fraîche; elle est recherchée pour la boisson. Elle se conserve longtemps sans altération; si on la trouble par des matières en suspension, elle reste trouble indéfiniment, et, d'après mes observations, les matières en suspension sont animées du mouvement brownien. L'industrie ne peut généralement pas l'employer.

L'eau verte n'a pas d'éclat; elle est assez peu transparente à la lumière pour qu'un corps brillant soit invisible à une faible profondeur. Par conséquent elle réfléchit fortement la lumière et fait l'effet d'un miroir qui reproduit tous les objets environnants. Elle produit au toucher une sensation désagréable, on sent qu'elle mouille. Le fond sur lequel elle coule n'a pas de consistance et cède sous la pression des pieds; elle est souvent odorante. Sa saveur est fade, non rafraîchissante. Les hommes évitent de l'employer pour l'alimentation, cependant les vaches la préfèrent à l'eau bleue et brillante. Conservée en fûts, elle s'altère et se putréfie en peu de jours. Elle laisse déposer rapidement les matières en suspension, parce que ces matières sont inertes et ne possèdent pas le mouvement brownien. Elle convient pour les applications industrielles.

L'eau bleue se transforme facilement en eau verte en restant stagnante dans un étang. C'est ainsi qu'au siècle dernier on établissait dans les parcs ces pièces d'eau appelées *miroirs* qui réfléchissaient les images des arbres environnants. C'est la décomposition des matières organiques qui détermine cet effet.

L'opération inverse, c'est-à-dire la transformation des eaux vertes en eaux bleues, est impossible jusqu'à présent. On

peut transformer le diamant en graphite, mais avec le graphite on ne peut reproduire du diamant.

Les eaux vertes et les eaux bleues ne nourrissent pas les mêmes mollusques ni les mêmes poissons. Des herbes vertes différentes, des algues différentes les caractèrisent très-nettement. Si l'on examine des eaux vertes et des eaux bleues au point de vue chimique, on peut leur trouver des compositions analogues Il n'y a qu'un seul caractère chimique qui les différencie très-nettement. Les eaux bleues ont un titre oxymétrique constant, compris entre 7 et 8 cent. cubes d'oxygène par litre ; les eaux vertes ont un titre oxymétrique variable qui peut s'élever à 10 ou 11 cent. cubes d'oxygène par litre quand elles sont fortement chargées d'algues vivantes respirant avec activité, et s'abaisser à 1 cent. cube et même à 0 cent. cube d'oxygène par litre quand elles sont chargées de matières organiques en décomposition.

La Seine est bleue depuis sa source jusqu'à Corbeil, où elle reçoit le rivière de l'Essonne infectée par les égouts de plusieurs usines. A partir de Corbeil elle verdit insensiblement. A Choisy-le-Roi la teinte est moitié verte, moitié bleue. Avant d'entrer à Paris, les fabriques de Port-à-l'Anglais et l'égout de Bicêtre font prédominer la couleur verte.

Dans Paris, le collecteur de la rive gauche très-fréquemment ouvert au pont de l'Alma, les petits égouts de Paris qui ne sont pas reliés aux collecteurs, les égouts de Billancourt, le rû de Meudon, le rû de Marivel, etc., rendent la Seine absolument verte à Neuilly. Le collecteur de Clichy et le collecteur du Nord à Saint-Denis élèvent l'altération jusqu'à la corruption la plus complète. L'amélioration commence à se manifester à partir de Marly, elle progresse jusqu'à Meulan, où la Seine redevient enfin ce qu'elle était avant l'admission des collecteurs de Paris ou du Nord.

Cependant au delà de Meulan la Seine reste verte. Elle est verte à Mantes, Vernon, Rouen, etc., jusqu'à Caudebec, où le contact de l'eau de mer tue brusquement les algues colorantes et lui rend la couleur bleue.

M. Belgrand a parfaitement vu ces faits encore inexpliqués quand il écrivait (*la Seine*, p. 486) : « On peut donc affirmer

dès aujourd'hui que jamais l'eau de Seine ne sera rendue potable entre Paris et Rouen et que peu à peu les eaux de toutes les rivières de France qui traversent de grands centres de population subiront la même altération. »

Si M. Belgrand ne considère comme eaux potables que les eaux admirablement bleues comme celles de la Vanne ou de la Dhuis, nous devons partager complétement son avis. Cependant on est bien forcé de se montrer moins difficile, et d'accepter encore comme eau potable la belle eau verte de la Seine à Mantes ou à Vernon, à condition toutefois qu'on ne la conservera pas dans des réservoirs et qu'elle ne séjournera pas dans les conduites.

La Seine est donc irrévocablement perdue comme eau bleue; elle est perdue sans remède par le seul fait de sa traversée dans les départements de Seine-et-Oise et de la Seine. « Il est présumable, dit encore M. Belgrand, que toutes les eaux des égouts de Paris seront employées et clarifiées pour la culture. Le lit du fleuve ne présentera certainement plus le même spectacle affligeant qu'aujourd'hui; la teinte sombre des eaux d'égout aura disparu. Mais les eaux deviendront-elles potables à l'aval de Paris? Non, certainement. D'abord, en temps de pluie il est absolument impossible d'empêcher le trop-plein des égouts de tomber en Seine. Pendant une partie de l'année, une fraction importante de l'eau des collecteurs se mêlera donc à l'eau du fleuve. Même en temps ordinaire, les matières organiques en dissolution rentreront en partie dans la Seine par les nappes d'eau souterraines. »

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES (1).

(Suite et fin.)

— M. E. *Filhol* fait connaître le moyen qu'il emploie pour séparer l'arsenic de l'antimoine: pour cela le mélange est introduit dans un appareil où de l'hydrogène est produit au moyen

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV, p. 42.

de la potasse sur l'aluminium ; l'antimoine ne produit pas d'hydrure volatil, tandis que tout l'arsenic se dégage à l'état d'hydrogène arsénié.

— M. E. *Filhol* signale encore un moyen de déceler le phosphore dans les cas d'empoisonnement. Si dans un appareil à dégagement d'hydrogène par décomposition de la potasse sous l'influence du zinc ou de l'aluminium, on introduit les plus petites traces de phosphore, on obtient un gaz doué d'une odeur fortement alliacée, lequel n'est autre que le phosphure d'hydrogène. Ce gaz, en agissant sur du papier imprégné de nitrate d'argent, y produit un précipité noir de phosphure d'argent.

— Enfin, M. E. *Filhol* adresse une note en réponse à un travail de M. Garrigou, communiqué en 1874, à Lille, et relatif à l'état du soufre dans les sources de Luchon. M. Filhol relève avec soin toutes les erreurs d'analyses et surtout de calcul commises par M. Garrigou : pour M. Filhol, ces eaux minérales contiennent du monosulfure de sodium et non du sulfhydrate de sulfure comme le croit le médecin de Luchon.

— M. J. *Lefort*. Les sources de la Bourboule ayant été récemment l'objet de fouilles considérables, M. J. Lefort a voulu savoir si ces travaux n'avaient pas modifié la composition des eaux. Il a constaté que ces sources, qui étaient minéralisées autrefois par 5^{gr},7 de résidu salin par litre, n'en accusent plus aujourd'hui que 5^{gr},1. La source du grand bain chaud dans laquelle Thénard avait trouvé, en 1853, 8^{mill},5 d'arsenic, ayant été changée de place en 1857, n'en a plus donné en 1863, à M. Lefort, que 5^{mill},3 ; enfin, après ces dernières fouilles, la proportion est descendue un peu au-dessous de 5 millièmes, d'après des analyses faites simultanément par M. Lefort et par l'École des mines de Paris.

M. Lefort fait remarquer que ce ne sont pas les sources les plus minéralisées et les plus chaudes qui sont les plus arsenicales, d'où il est amené à croire que ces sources empruntent leur arsenic au sulfure de fer arsenical qui imprègne le tuf ponceux au travers duquel les eaux circulent.

— M. *Mure* lit un mémoire sur l'eau minérale du Puy-de-la-Poix, situé à 4 kilomètres de Clermont-Ferrand : cette eau répand une odeur très-désagréable d'acide sulfhydrique et de

bitume. D'après M. Mure, sa composition est très-variable et elle est surtout minéralisée par le chlorure de sodium.

— M. *Petiton* communique les résultats qu'il a obtenus à la voirie municipale de Bondy, par l'emploi du procédé Knab, pour le traitement des matières de vidanges, c'est-à-dire par la réaction de l'acide sulfurique avant la putréfaction. On utilise ainsi une plus grande quantité d'ammoniaque que par les anciens procédés.

— M. A. *Carnot* fait connaître ses expériences sur la recherche et le dosage de la potasse. (V. ce journal, t. XXIV, 1876, p. 463.)

— M. *Kessler* signale à la section un procédé pour poinçonner les instruments en verre à l'aide de l'acide fluorhydrique : ce moyen consiste à imprimer sur papier une encre bitumineuse que l'on décalque sur verre, puis à mouiller ce dessin avec de l'acide fluorhydrique ou une combinaison soluble de cet acide ; le lavage laisse gravées en creux les parties non couvertes par le dessin.

M. Kessler a composé avec un mélange de fluorhydrate d'ammoniaque et d'acide acétique ou fluorhydrique une encre particulière qui permet de tracer sur verre ou sur cristal des caractères mats tout à fait indélébiles.

— M. *Huguet* communique un travail sur la composition des vapeurs d'eaux minérales : après un nombre considérable d'expériences faites avec des vapeurs d'eaux préparées par synthèse et des vapeurs d'eaux minérales naturelles, l'auteur conclut que les vapeurs en question contiennent toujours des matières volatiles et fixes.

— M. A. *Wurtz* expose ses nouvelles expériences pour la détermination de la *densité de vapeur du perchlorure de phosphore*. Dans ses précédentes recherches sur ce sujet, et dans le but de retarder la dissociation de la vapeur de perchlorure de phosphore, M. Wurtz avait imaginé de la diffuser dans la vapeur de protochlorure de phosphore. Les nombres obtenus se rapprochaient tout à fait du nombre théorique 104,25 correspondant à deux volumes, la densité de l'hydrogène étant prise pour unité. A la suite d'une objection contradictoire faite par MM. Troost et Hautefeuille, M. Wurtz a contrôlé ses premiers

résultats en faisant diffuser la vapeur de perchlorure de phosphore dans du chlore sec, et les nombres qu'il en a obtenus ont été absolument les mêmes : M. Wurtz se propose, du reste, de revenir prochainement sur ce sujet:

— MM. J. H. *Gladstone* et A. *Tribe*. M. Gladstone fait connaître en son nom et au nom de M. Tribe, son collaborateur, un nouveau couple zinc-cuivre qui possède la propriété de décomposer avec une grande facilité l'eau et un grand nombre de matières minérales ou organiques. Le zinc pur n'ayant pas le pouvoir de produire un courant électrique puissant, MM. Gladstone et Tribe ont eu l'idée de multiplier par un simple artifice les points de contact du zinc et du cuivre; pour cela, ils versent sur une feuille mince de zinc une solution contenant de 2 à 3 p. 100 de sulfate de cuivre pur qui produit un dépôt noir de cuivre métallique faisant corps avec le zinc. Il suffit de laver ce couple avec de l'eau, et l'on obtient un appareil capable de décomposer facilement un grand nombre de substances qui se sont montrées jusqu'à présent les plus indifférentes aux courants électriques, et même de recomposer certaines matières d'une préparation difficile, comme le zinc iodéthyle et le zinc éthyle. (V. ce journal, t. XVIII, 1873, p. 250, et t. XXIV, 1876, p. 72.)

— M. A. *Rosenstiehl*. La racine de garance contient, entre autres matières, l'alizarine, la purpurine et la purpuro-xanthine; en traitant la pseudo-purpurine par des agents de réduction, M. Rosenstiehl a isolé une substance formée d'un mélange de pseudo-purpurine et d'une nouvelle matière colorante jaune qu'il a désignée sous le nom de purpurine ε, et en effet sa formule $C^{14}H^{8}O^{5}$ est précisément celle de la purpurine telle que M. de Lalande l'a obtenue synthétiquement de l'alizarine. La purpurine ε a la propriété de résister à l'action des agents d'oxydation quand elle se trouve dissoute dans les alcalis, mais le phosphore la réduit : dans cette condition elle perd un atome d'oxygène et elle se transforme en purpuro-xanthine. »

M. Rosenstiehl a ensuite traité la purpuro-xanthine par le manganate de potasse et il a réussi à la convertir en purpurine ε.

C'est ainsi que par la voie de la synthèse on convertit l'alizarine en purpurine *a*; celle-ci, par les agents de réduction

devient purpuro-xanthine, qui, oxydée, produit la purpurine ».

— M. P. *Schutzenberger* signale à la section les réactions qui se passent lorsque le sucre de canne, le sucre de lait, la glucose, la lévulose, l'amidon, la gomme et la cellulose sont soumis à l'action de l'hydrate de baryte chauffé à 150-180° : il se produit, avec toutes ces matières hydrocarbonées, de l'acide lactique ordinaire acompagné de petites quantités d'acides formique, propylique, oxalique, carbonique, oxybutyrique et glycolique.

La mannite fournit également de l'acide lactique, mais il se dégage en outre de l'hydrogène.

— M. A. *Renouard* fait connaître les résultats de son travail sur l'état hygrométrique du lin : pour cela il a soumis le lin à une dessiccation complète et il a constaté que le degré hygrométrique des lins non ouvragés était de 12,5 p. 100 en moyenne ; d'autre part, il a trouvé que l'état hygrométrique diminuait quand le degré d'épuration de la matière augmentait, en admettant que les fils les plus fins sont les plus épurés ; enfin, voulant savoir la quantité d'eau que les lins peuvent reprendre après avoir été desséchés autant que possible à 103°, il a reconnu que les lins une fois soumis à la dessiccation absolue ne reprenaient plus la proportion normale d'eau.

— M. *Corenwinder* signale l'influence fâcheuse du nitrate de soude dans la culture des betteraves : l'analyse d'un sucre de betterave obtenu en ajoutant un grand excès de nitrate de soude dans le fumier destiné à l'amendement des betteraves a donné les résultats suivants : eau, 3,460; sucre cristallisable, 81,250; chlorure de sodium, 0,552; sulfate de potasse, 0,224; nitrate de potasse, 15,068 = 100,254.

Ce sucre, légèrement jaune, était doué d'une saveur amère très-désagréable, rappelant le goût du salpêtre; projeté sur des charbons ardents, il fusait comme le ferait un mélange riche en salpêtre, enfin le microscope y faisait découvrir des cristaux prismatiques de nitrate de potasse.

M. Corenwinder fait connaître en outre les conséquences fâcheuses que produit, au point de vue commercial, l'introduction d'une quantité aussi considérable de salpêtre pour la vaeur des sucres livrés à la raffinerie.

— M. *Lorin*. *Sources d'oxyde de carbone*. (V. ce journal, t. XXIV; 1876, p. 440.)

— M. *Friedel* décrit la préparation et les propriétés de l'*oxyde de méthyle monochloré* qu'il a obtenu par l'action ménagée du chlore sur l'oxyde de méthyle en excès; pour cela, on fait arriver les deux gaz dans un tube exposé à la lumière diffuse vive ou même à la lumière solaire.

Ce corps, qui bout à 60°, a une odeur qui rappelle celle du chlorure d'acétyle; il est assez soluble dans l'eau et s'y décompose à la longue.

Il offre cette particularité de n'être ni un chlorure d'acide ni un chlorure d'alcool, mais de tenir des deux : à ce point de vue il constitue un groupement atomique particulier qui se rapproche de l'acétate de méthyle monochloré de M. Henry.

— MM. *Friedel* et *Guérin* ont étudié l'éther phosphoreux au point de vue de sa constitution; pour obtenir ce composé, ils font tomber goutte à goute de l'alcool absolu dans un appareil à reflux qui renferme du protochlorure de phosphore en ébullition. On distille dans un courant d'hydrogène jusqu'à 230° environ, où commence une décomposition rapide avec dégagement de gaz. Vers 190° on recueille l'éther phosphoreux que l'on redistille de nouveau pour le purifier.

Ces savants ont examiné l'action du brome sur l'éther phosphoreux, et voici ce qu'ils ont constaté. Le brome ajouté rapidement transforme l'éther phosphoreux en bromure d'éthyle, gaz bromhydrique et en une matière que l'on suppose être du métaphosphate d'éthyle. Si, au contraire, l'addition du brome est lente, et en opérant à une basse température, le liquide se décolore sans fournir de gaz bromhydrique aussi longtemps que l'on n'a pas ajouté une molécule de brome pour une molécule d'éther. Si l'on traite le produit par l'eau de manière à empêcher l'échauffement du mélange, on voit qu'il ne s'est pas formé d'éther bromhydrique; la solution renferme seulement de l'acide bromhydrique et du phosphate d'éthyle.

D'après MM. Friedel et Guérin, l'éther phosphoreux serait un corps non saturé, susceptible de fixer 2 atomes de brome et par conséquent le phosphore y est triatomique.

— M. A. *Gautier* fait connaître ses expériences sur la colo-

ration artificielle des vins et les moyens d'en reconnaître la fraude. (V. ce journal, t. XXIV, 1876, p. 366.)

— M. *Macé* a adressé à la section, trois mémoires relatifs :

1° A la fermentation.

2° Au dosage du glucose par l'emploi d'un alcali.

3° Sur le phosphate de chaux considéré comme médicament.

— Enfin M. *Aubergier* a signalé la présence de la morphine en grande quantité dans les pavots à graines blanches, contrairement à ce que l'on avait constaté jusqu'à présent.

Dans toutes les villes où l'association française pour l'avancement des sciences a tenu ses assises, la section de chimie s'est fait remarquer par le nombre et l'importance de ses communications; cet exposé très-succinct prouve que la ville de Clermont-Ferrand n'a rien à envier à ses aînées; et comme si les mémoires originaux ne lui suffisaient pas, M. Wurtz a voulu terminer la session par une leçon extremement remarquable sur les matières colorantes extraites de la houille, matières dont l'industrie et le luxe sont redevables aux travaux persévérants et au génie de la chimie contemporaine.

J. Lefort.

Guide pratique pour servir à l'examen des caractères physiques, organoleptiques et chimiques que doivent présenter les diverses préparations officinales inscrites au Codex, ainsi qu'à l'essai des médicaments chimiques; par MM. Lepage, de Gisors, et Ch. Patrouillard. Chez Asselin, place de l'École-de-Médecine. Un volume de 260 pages cartonné à l'anglaise, 1876.

Le but que se sont proposé les auteurs du livre que nous annonçons a été de combler une lacune regrettable qui existe dans le Codex ou pharmacopée française, celle de ne pas y trouver, à la suite de chaque préparation *officinale*, la description des caractères qu'elle doit présenter pour constituer un médicament légal. Cependant cette connaissance doit présenter un véritable intérêt, si, comme on doit l'admettre, la bonne qualité et l'uniformité de composition des médicaments sont deux conditions essentielles de succès dans le traitement

des maladies, ce que, disons-le en passant, on oublie peut-être trop souvent de nos jours.

L'ouvrage est divisé en deux parties. La première comprend la description des caractères de 270 préparations dites *galéniques* depuis les alcoolats jusqu'aux vins médicinaux, en suivant l'ordre alphabétique. Ici la tâche était ardue, car s'il est facile de s'assurer de la nature d'un produit chimique et d'en constater la pureté, les difficultés sont beaucoup plus grandes lorsqu'il s'agit de préparations d'une nature aussi complexe que celle de la plupart des composés pharmaceutiques. Pour mieux juger du mérite et de l'utilité de ce travail, nous voudrions pouvoir faire connaître à nos lecteurs quelques-uns des modes d'essai indiqués par les auteurs, par exemple ceux qui se rapportent à l'extrait d'opium, à l'extrait de quinquina, à l'extrait de valériane, à l'huile de ciguë, au sirop d'opium, etc., mais la place nous manque.

La deuxième partie de l'ouvrage de MM. Lepage et Patrouillard traite des caractères et du mode d'essai de plus de 200 médicaments exclusivement chimiques. Les procédés indiqués y sont, comme dans la première partie, décrits avec précision et en général faciles à exécuter. Le volume contient aussi la liste des réactifs, instruments et ustensiles peu coûteux, qui sont nécessaires pour procéder aux essais indiqués.

Nous recommandons ce livre utile aux pharmaciens, aux médecins et aux membres des conseils d'hygiène chargés de l'inspection des pharmacies, qui y trouveront les moyens de s'assurer, en très-peu de temps, de la bonne confection et de la pureté des préparations soumises à leur examen.

Du diabète phosphatique. — Recherches sur l'élimination des phosphates par les urines, conditions physiologiques modifiant l'élimination des phosphates, influence du régime alimentaire, variations pathologiques, par le docteur J. TISSIER, ancien interne des hôpitaux de Lyon.

Chez J. B. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 19. Paris, 1876, in-8° de 175 pages, avec 7 tableaux et une planche de tracés. 3 francs.

Académie de médecine. — La séance publique annuelle pour la distribution des prix a eu lieu le 16 janvier 1877, sous la présidence de M. Gosselin.

L'Académie a décerné les prix de 1875 à MM. Pize (prix de l'Académie), Hayem (prix Portal), Guipon, Marvaud et Willemin (prix Civrieux), Péter (prix Capuron), Moncoq (prix Barbier), Mauriac (prix Godard), Voisin et Burlureaux (prix Lefèvre), Duplay, Squire et Bénas (prix d'Argenteuil), Bertillon (hygiène de l'enfance).

L'Académie a décerné en outre des médailles d'honneur et de reconnaissance à MM. Bussy, Chevallier, Boutron, Hervez de Chégoin, Cloquet, Caventou, Piorry, Kergaradec et Bouillaud, qui appartiennent à la Compagnie depuis plus de cinquante ans.

De nombreuses médailles sont accordées aux médecins des épidémies, aux médecins inspecteurs des eaux minérales et aux médecins vaccinateurs.

La distribution des prix pour 1876 aura lieu prochainement. Le programme des prix proposés pour 1877 a déjà été publié.

La séance solennelle de rentrée et d'inauguration de l'*École de plein exercice de médecine et de pharmacie de Nantes* et de l'*École préparatoire de l'enseignement supérieur des sciences et des lettres*, ainsi que la distribution des prix, a eu lieu le 4 novembre 1876, en présence des autorités de la ville.

Après un discours prononcé par M. Laennec, directeur de l'École, et une allocution du recteur, M. le professeur Montfort a proclamé les prix obtenus.

Les lauréats sont : MM. Jarry, Aumaître, Hardy, Canteteau, Testut, Ollive, Blé, Cantreau, étudiants en médecine ; Domergue et Baudry, étudiants en pharmacie.

Exposition universelle de 1878. — Les comités d'admission des classes 47, 53 et 71 ont été convoqués au palais de l'Industrie pour procéder à la constitution définitive de leurs bureaux.

Classe 47 (produits chimiques et pharmaceutiques). — Pré-

sident, M. Berthelot; vice-présidents, MM. Scheurer-Kestner et Drouin; secrétaires, MM. Fourcade et Kuhlmann fils.

Classe 53 (matériel des arts chimiques de la pharmacie et de la tannerie). — Président, M. Wurtz; vice-président, M. Poirier; secrétaires, MM. Lauth et Limousin.

Classe 71 (produits alimentaires). —M. Poggiale, président; M. Chirade, secrétaire,

Nous croyons devoir rappeler aux personnes qui désirent figurer à l'Exposition universelle de 1878, que le dépôt des demandes d'admission doit être fait sans retard.

M. Grimaux est nommé, à la suite d'un concours, professeur de chimie à l'Institut agronomique

---

L'Académie des sciences a élu, dans la section de botanique, M. Van Thiegem, maître de conférences à l'École normale.

M. Engel est nommé professeur de chimie médicale à la Faculté de médecine de Montpellier.

Il existe en ce moment en France 14 pharmacies homœopathiques spéciales : 8 à Paris, 2 à Lyon, 2 à Bordeaux, 2 à Marseille.

M. N., élève en pharmacie, a été condamné à six mois de prison pour avoir employé du sulfate d'atropine au lieu de chlorhydrate de morphine dans la préparation d'une potion. Le pharmacien a été déclaré civilement responsable du fait d'imprudence.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur le dosage du sucre; par M. R. Sachsse (1). — Quand on se sert de la liqueur de Fehling pour doser le sucre, on éprouve une assez grande difficulté à saisir exactement le moment où la réduction de la liqueur est complète. La méthode

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, septembre 1876.

de Knapp que l'on a essayé d'y substituer n'est pas non plus exempte de difficultés; car il s'agit d'apprécier le moment précis où la solution de cyanure de mercure est tout entière réduite à l'état de mercure métallique. L'emploi d'une solution de protoxyde d'étain dans la soude caustique n'a pas donné des résultats absolument satisfaisants. C'est pour obvier à ces inconvénients que M. Sachsse propose la méthode suivante :

On dissout 18 grammes de biiodure de mercure sec et 25 gr. d'iodure de potassium dans de l'eau distillée ; à cette solution on ajoute 80 grammes de potasse caustique en solution aqueuse et l'on porte le volume total à 1,000 centimètres cubes. Si l'on chauffe à l'ébullition 40 c.c. de cette liqueur dans une capsule de porcelaine, et que l'on y verse peu à peu une solution de glycose à l'aide d'une burette, on constate que la réduction est complète quand le poids de glycose est de 0gr,15. Le calcul indique que 2 équivalents de biiodure de mercure correspondent à 1 équivalent de glycose. L'expérience établit que cette liqueur est d'une facile conservation, et que, même entre des mains peu expérimentées, elle donne de bons résultats, car la réaction finale est facile à constater.

D'autre part, cette liqueur permet de se rendre compte de la présence des diverses variétés de sucre dans un même liquide. De nombreuses observations ont établi que 40 c. c. de la liqueur mercurielle, ou 0gr,72 de biiodure de mercure correspondent à 0,1072 de sucre interverti. Veut-on savoir maintenant quel est le sucre contenu dans une solution, on fait deux dosages : on détermine d'abord le volume de la liqueur sucrée qui décolore 40 c. c. de la liqueur mercurielle. Cela fait, on détermine la quantité de sucre contenue dans la même liqueur sucrée en ayant recours à la méthode de Fehling. De ces deux expériences on peut conclure les quantités de glycose et de sucre interverti. On peut également savoir si une solution contient un corps qui ne réduit pas directement la solution, par exemple, du sucre de canne ou de la dextrine. Dans ce cas, on a recours à l'inversion à l'aide des acides, et l'on procède aux deux dosages précédents de la liqueur intervertie. La présence du sucre interverti serait indiquée par un excès sur le sucre de canne, comme celle du sucre de raisin serait démon-

trée par une réduction plus forte du sucre de glycose par rapport à la dextrine (1).

Sur la préparation du perchlorure de fer; par M. W. Inglis Clark (2). — L'auteur met en première ligne l'action du chlore sec sur le fer pur très-divisé et chauffé, par exemple sur les ressorts de montre; mais ce procédé n'est pas pratique pour les usages ordinaires de la pharmacie.

La dissolution du peroxyde de fer dans l'acide chlorhydrique est jugée depuis longtemps; elle laisse presque toujours un grand excès d'acide dans la solution, et l'oxyde de fer naturel est très-difficilement soluble.

Un courant de chlore dans une solution de perchlorure de fer est rapidement absorbé, mais la solution de perchlorure ainsi préparée perd abondamment de l'acide chlorhydrique quand on la fait bouillir, ou bien elle retient un excès de chlore si elle n'est pas soumise à l'ébullition.

La pharmacopée britannique conseille la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique et la surchloruration au moyen de l'eau régale; le liquide est finalement évaporé jusqu'à ce qu'il ait acquis la densité de 1,440. Ce procédé, pas plus que le suivant, ne met la solution à l'abri des inconvénients d'un excès d'acide et de son dédoublement sous l'influence d'une ébullition prolongée.

On peut faire encore usage d'une solution de protochlorure de fer, l'additionner d'un poids d'acide chlorhydrique égal à celui qu'elle représente, et opérer sa surchloruration au moyen de l'acide azotique. Il faut un peu plus d'acide azotique que la théorie ne l'indique, à cause de la volatilisation qui se produit pendant la réaction et la concentration. Le produit renferme toujours du nitrate de fer, et, comme les précédents, il se dédouble dans l'eau bouillante, perdant de l'acide chlorhydrique et déposant de l'oxyde ferrique; ce dédoublement ressemble

---

(1) Cette méthode ne me paraît pas recommandable, car la solution mercurielle est réduite par le sucre de canne, par l'urine normale, par la morphine et par un grand nombre d'autres substances. C. M.

(2) *Pharmaceutical Journal*, février 1876.

tout à fait à ceux des chlorures d'aluminium et de magnésium dans de l'eau.

M. Rother substitue à l'acide azotique le chlorate de potasse. L'acide chlorhydrique ajouté préalablement en excès à la solution du protochlorure de fer décompose le chlorate alcalin, et produit du perchlorure. Mais la liqueur retient du chlorure de potassium, un excès de chlorate, elle exhale une forte odeur de chlore; d'autre part, le fer est difficile à dissoudre dans l'acide chlorhydrique concentré, et, si l'on concentre la solution étendue de chlorure ferreux, elle tend à se dédoubler,

$$4FeCl^2 + 3O^2 = 2Fe^2O^3 + 4Cl^3$$

et du peroxyde se dépose; enfin, il est difficile de saturer de fer une solution d'acide chlorhydrique sans laisser un notable excès d'acide.

Des observations de M. Clark, il résulte que les solutions très-concentrées de perchlorure de fer donnent lieu à une élévation marquée de la température quand on les mélange avec de l'eau, et à un volume de liquide moindre que le volume total des deux liquides constituants.

Quand on évapore une solution de perchlorure de fer en ayant soin de remplacer au fur et à mesure l'acide volatilisé pendant cette opération par de l'acide chlorhydrique concentré, si l'on abandonne à elle-même la solution amenée à la densité 1,5, elle dépose une masse cristalline d'un jaune pâle, contenant 40 pour 100 d'eau (6 équiv.). On peut obtenir un autre hydrate à 25 pour 100 d'eau.

Une solution de densité 1,6 donne des cristaux d'un jaune rouge $2Fe^2Cl^3, 5HO$.

La solution de perchlorure de fer se mélange très-facilement avec l'alcool; mais la teinture ainsi formée tend à se décomposer sous l'influence de la chaleur et de la lumière; la présence du protochlorure de fer, un excès d'acide azotique, une proportion insuffisante d'acide chlorhydrique concourent également à la décomposition. Dans un tube scellé, la solution de perchlorure soumise aux rayons solaires dépose bientôt de l'oxychlorure, en même temps que le liquide prend une coloration plus foncée et qu'il se produit un liquide éthéré. Finalement, le liquide

verdit quand il est presque exclusivement formé par le protochlorure de fer.

Une solution de chlorure ferrique peut d'ailleurs dissoudre une grande proportion d'hydrate d'oxyde ferrique, au point qu'une molécule de chlorure peut dissoudre jusqu'à dix molécules d'oxyde. Soumise à la dialyse, cette solution laisse passer à travers le dialyseur un liquide qui contient 98,5 pour 100 d'oxyde et 1,5 pour 100 d'acide chlorhydrique. Cette même solution de chlorure ferrique sursaturé d'oxyde de fer hydraté peut se dissoudre dans l'alcool, mais peu à peu l'oxychlorure se dépose en masses floconneuses, le liquide prend une odeur éthérée manifeste et une coloration plus foncée.

Pour prévenir la réduction du perchlorure dans l'alcool, on a proposé l'addition de la glycérine, la dilution avec son volume d'eau distillée, et l'emploi du perchlorure obtenu au moyen du chlorate de potasse. Dans ce dernier cas le chlorure de potassium dissous dans la liqueur se dépose.

Un excès d'acide chlorhydrique ou la présence d'une petite quantité d'acide azotique favorise la formation du liquide éthéré et sa réduction, cause de sa coloration plus foncée, surtout sous l'influence de la chaleur et de la lumière. L'odeur de pomme de reinette trahit la présence de l'acide azotique.

Richesse de la solution aqueuse d'ammoniaque; par M. O. Wachsmuth (1). — Quand on fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz ammoniac dans de l'eau distillée à la température de 0°, le volume de l'eau s'élève dans la proportion de 100 à 203 et sa densité descend à 0,866; la liqueur neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis évaporée, produit 149^{gr},7 de chlorhydrate d'ammoniaque sec par 100 centimètres cubes d'eau distillée. Le poids de l'ammoniaque atteint donc 47,55 p. 100, de telle sorte que 1 gramme d'eau contient 0^{gr},906 d'ammoniaque ou 1,193 centimètres cubes d'ammoniaque à l'état de gaz. A la température de 10°, la densité de la solution saturée d'ammoniaque s'élève encore à 0,87. Le ta-

(1) *Journal of the chemical Society*, nov. 1876, d'après *Archiv der Pharm.*

bleau qui va suivre a été obtenu par des additions d'eau à la solution concentrée d'ammoniaque; à chacune d'elles le poids spécifique a été déterminé et l'ammoniaque dosée par saturation avec l'acide chlorhydrique.

Densité.	Grammes d'ammoniaque dans 1 kil.	Grammes d'ammoniaque dans 1 litre.	1 litre contient :	
			Eau en c. c.	Ammoniaque liquide en c. c.
0,870	384,4	334,5	535,5	464,5
0,872	376,9	328,6	543,4	456,6
0,876	362,0	317,1	558,9	441,1
0,880	347,2	305,5	574,5	425,5
0,884	332.9	294,2	589,8	410,2
0,888	318,7	283,0	605,0	395,0
0,892	304,7	271,7	620,3	379,7
0,896	290,9	260,6	635,4	364,6
0,900	277,3	249,5	650,5	349,5
0,904	264,1	238,7	665,3	334,7
0,908	251,3	228,2	679,8	320,2
0,912	238,6	217,6	694,4	305,6
0,916	226,0	207,0	709,0	291,0
0,920	213,4	196,3	723,7	276,3
0,924	201,2	185,9	738,1	261,9
0,928	189,0	175,4	752,6	247,4
0,932	176,9	164,8	767,2	232,8
0,936	164,9	154,3	781,7	218,3
0,940	152,9	143,7	796,3	203,7
0,944	141,3	133,3	810,7	189,3
0,948	129,9	123,1	824,9	175,1
0,952	118,7	113,0	839,0	161,0
0,956	107,8	103,0	853,0	147,0
0,960	97,0	93,1	866,9	133,1
0,964	86,2	83,0	881,0	119,0
0,968	75,5	73,0	895,0	105,0
0,972	65,2	63,3	908,7	91,3
0,978	50,2	49,1	928,9	71,1
0,982	40,4	39,6	942,4	57,6
0,986	30,6	30,1	955,9	44,1
0,990	21,0	20,7	969,3	30,7

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'éther santonique; par M. Sestini (1). — L'auteur a fait passer pendant trois heures un courant de gaz acide chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide santonique contenue dans un vase plongé dans un bain d'eau froide. Le liquide très-acide et un peu coloré fut saturé par le carbonate sodique, puis évaporé et traité par l'éther. On décanta la liqueur éthérée et il se déposa par une évaporation spontanée, sur les parois du récipient, une substance incolore, de structure lamellaire, qui cristallisait dans l'alcool avec des formes géométriques mal définies et qui entrait en fusion à 91-93°, *mais* dans la partie centrale du vase on trouva au contraire des cristaux prismatiques fusibles à 88°.

Craignant de n'avoir pas réussi à éthérifier par ce procédé tout l'acide santonique, M. Sestini eut recours à la réaction du santonate d'argent (20 grammes) sur l'iodure éthylique (140 grammes). Ces deux substances furent chauffées pendant huit heures à 70-75° au bain-marie dans un appareil à reflux. Après avoir séparé par la distillation l'excès d'iodure éthylique, le résidu fut repris par l'éther et l'on obtint ainsi du santonate éthylique cristallisé en beaux prismes fusibles entre 88 et 89°.

L'analyse élémentaire de ce composé a conduit à la formule

$$C^{30}H^{19}(C^4H^5)O^6.$$

Si l'on fait bouillir pendant dix-huit heures un mélange d'éther santonique et d'une solution de soude caustique, contenant 4 pour 100 d'hydrate de soude, et si l'on traite le liquide alcalin par l'acide chlorhydrique, on obtient un dépôt d'acide santonique fusible à 162°.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1876, p. 148.

Note sur l'acide rosolique; par MM. LIEBERMANN et SCHWARZER (1). — Les auteurs ont obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde salicylique une matière colorante qui présente les caractères de l'acide rosolique.

Dans cette réaction la production de l'acide rosolique ne peut s'expliquer que par la formation préalable du phénol. En effet, si l'on prend une partie de phénol, deux parties et demie d'acide salicylique, et si l'on ajoute au mélange une partie d'acide sulfurique étendu du tiers de son poids d'acide acétique cristallisable, il se forme de l'acide rosolique. Il importe de refroidir au début de l'opération, et de chauffer ensuite au bain-marie. Enfin on fait bouillir la masse avec de l'eau et l'on purifie le produit par les moyens connus.

L'acide rosolique ainsi obtenu est identique avec celui qu'on produit par le procédé de MM. Kolbe et Schmitt (phénol, acide oxalique et acide sulfurique). Il se forme d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{2C^{14}H^{6}O^{4}} = \underset{\text{Acide rosolique.}}{C^{40}H^{16}O^{6}} + 2H^{2}O^{2}$$

Cette réaction semble démontrer que l'acide oxalique, dans le procédé de MM. Kolbe et Schmitt, fournit de l'oxyde de carbone qui à l'état naissant se combine au phénol pour produire d'abord de l'aldéhyde salicylique et puis l'acide rosolique

Cet acide est soluble dans les alcalis avec coloration d'un rouge violet. Les acides le précipitent de nouveau sous la forme de flocons rouges. Celui qu'on obtient directement par l'action de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde salicylique ressemble au véritable acide rosolique; cependant son sel de magnésie est moins soluble et ses sels sont moins colorés.

Sur la chloruration de quelques hydrocarbures; par MM. KRAFFT et MERS (2). — Quand on fait passer un courant de chlore sur du chlorure de propyle C^6H^7Cl bouillant à 46°,5 et contenant de l'iode, il se forme du chlorure d'iode, mais le

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 800.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1875, p. 1296.

chlorure de propyle reste inaltéré. Pour introduire du chlore dans ce composé, il faut le chauffer en tubes clos avec du chlorure d'iode, d'abord à la température de 100°, puis à 200°. On ouvre les tubes de temps à autre pour laisser dégager l'acide chlorhydrique, on sature encore avec du chlore, on chauffe de nouveau et l'on répète ce traitement jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'acide chlorhydrique. L'huile dense et iodée se transforme alors en gros cristaux composés de sesquichlorure de carbone C^4Cl^6. Ces cristaux sont mélangés de chlore et de chlorure d'iode en excès, dont on les débarrasse en les lavant avec une solution faible de soude. Le sesquichlorure de carbone ou *perchloréthane* fond à 182°,5 et l'huile dense et mobile distille à 75-77°. C'est du tétrachlorure de carbone C^2Cl^4 ou *perchlorométhane*. Ces deux composés résultent du dédoublement du perchlorure de carbone C^6Cl^8, ou *perchloropropane*.

Le tétrachlorure de carbone C^2Cl^4 peut être également obtenu en traitant, comme on l'a dit précédemment, la trichlorhydrine par le chlorure d'iode à 200° et en distillant le produit obtenu à 267°.

L'iodure de butyle, soumis à l'action du chlore et du chlorure d'iode, donne des produits de la réaction C^2Cl^4, un peu de C^4Cl^6 et du perchloropropane C^6H^8 identique au précédent. Ce dernier se dédouble en tubes scellés.

Le toluène $C^{14}H^8$ et le xylène $C^{16}H^{10}$ donnent par leur chloruration complète de la benzine hexachlorée $C^{12}Cl^6$ et des chlorures de carbone. On obtient avec le cumène $C^{18}H^{12}$, de la benzine hexachlorée et du tétrachlorure de carbone

$$C^{18}H^{12} + 15Cl^2 = C^{12}Cl^6 3C^2Cl^4 + 12HCl.$$

Avec le cymène $C^{20}H^{14}$, la réaction est semblable à la précédente :

$$C^{20}H^{14} + 17Cl^2 = C^{12}Cl^6 + 2C^2Cl^4 + C^4Cl^6 + 14HCl.$$

POGGIALE.

Sur la zircone; par M. R. HORNBERGER (1). — L'auteur considérant diverses analogies entre certains composés du zirconium et les dérivés correspondants du silicium, s'est attaché

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXI, p. 232.

à préparer plusieurs corps organiques dans lesquels le zirconium jouerait un rôle analogue à celui du silicium dans les éthers siliciques, et par suite, à rapprocher deux éléments considérés jusqu'ici comme très-différents. L'expérience n'a pas justifié cette hypothèse, mais elle a fait connaître quelques faits intéressants relatifs à la zircone.

La préparation de la zircone a été effectuée par la méthode de M. Marignac un peu modifiée. Les zircons ou les hyacinthes étonnés et pulvérisés sont mélangés avec trois où quatre fois leur poids de fluorure de potassium acide puis chauffés modérément dans un creuset de platine où la masse se boursoufle bientôt et, après quelque temps, entre en fusion tranquille. On introduit alors le vase métallique dans un creuset de terre couvert et l'on chauffe au fourneau à vent pendant deux heures. Le produit de la fusion a l'apparence de la porcelaine; on le pulvérise et on le fait bouillir dans l'eau chargée d'acide fluorhydrique. On filtre pour séparer le fluosilicate de potasse formé et la liqueur, par refroidissement, abandonne de beaux cristaux incolores de fluozirconate de potasse. M. Marignac attaquait ce fluozirconate par l'acide sulfurique et calcinait le produit pour le transformer en zircone et en sulfate de potasse; ce dernier sel était enlevé par des lavages. D'après M. Hornberger, dès qu'on opère sur une certaine quantité de produit, le sulfate de zircone ne peut être que très-difficilement décomposé pour former de l'oxyde dépourvu de sulfate; de plus cet oxyde retient énergiquement au lavage le sulfate de potasse, et enfin, ayant été obtenu par calcination, il est insoluble dans les acides. Il vaut mieux attaquer par l'acide sulfurique le fluozirconate, chasser par évaporation les acides sulfurique et fluorhydrique, reprendre par beaucoup d'eau et précipiter par l'ammoniaque en refroidissant la liqueur, la zircone précipitée à chaud étant peu facilement soluble dans les acides; le précipité se lavant difficilement, on le reprend par de l'acide chlorhydrique, on étend d'eau, on précipite une seconde fois par l'ammoniaque et on lave à l'eau froide. La zircone ainsi préparée est facilement soluble dans les acides.

Le chlorure de zirconium anhydre s'obtient en faisant agir le chlore sur un mélange chauffé de zircone et de charbon (mé-

thode Wœhler). Opérant avec ce chlorure comme avec le chlorure de silicium et le faisant agir sur l'alcool ou sur l'alcool sodé, l'auteur n'a pas obtenu d'éther zirconique analogue à l'éther silicique, mais de la zircone et du chlorure d'éthyle. Les réactions appliquées à la production des éthers titaniques ont été de même sans résultat dans le cas présent.

Une solution de sulfocyanate de zircone obtenue par double décomposition du sulfate avec du sulfocyanate de baryte, se trouble en déposant du parasulfocyanogène et la liqueur retient un sel plus riche en métal que le sel neutre. Cette réaction est semblable à celle observée par M. Moczinski pour le sulfocyanate de glucyne.

Le ferricyanure de potassium donne dans les sels de zircone un précipité jaune tout à fait analogue au ferricyanure ferreux comme composition.

Les tartratres neutres alcalins précipitent en blanc les sels de zircone; le précipité ainsi obtenu contiendrait quatre équivalents de métal pour un d'acide tartrique, ce qui est inadmissible : l'auteur admet qu'un oxyde particulier fonctionnant comme radical diatomique existe dans cette combinaison.

Sur la glyoxaline; par M. G. Wyss (1). — Dans ses beaux travaux sur l'oxydation de l'alcool, M. Debus a indiqué une réac tion du glyoxal restée jusqu'ici peu étudiée: je veux parler de l'action de l'ammoniaque sur le glyoxal. Cette réaction a fourni à M. Debus deux bases, l'une insoluble, la *glycosine* $C^{12}H^6Az^4$, formée en très-petite quantité, l'autre, plus abondante et facilement soluble dans l'eau, la *glyoxaline* $C^6H^4Az^2$. M. Wyss a repris l'étude de ce dernier composé qui n'avait jamais été isolé et dont on avait seulement analysé le chloroplatinate et l'oxalate.

La préparation a été faite par la méthode de M. Debus : on a chauffé vers 70° une solution sirupeuse de glyoxal mélangée de trois fois son volume d'ammoniaque. La masse refroidie laisse déposer des aiguilles de glycosine et la liqueur tient en dissolution la glyoxaline. M. Wyss a concentré cette liqueur et l'a

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1543.

soumise à la distillation fractionnée : tout d'abord il passe un iquide brun à odeur désagréable, puis vers 250° un produit qui cristallise par refroidissement en beaux cristaux éclatants qu'une seconde distillation donne tout à fait purs. Ils constituent la glyoxaline. M. Debus rendait compte de la formation de cette base par la réaction

$$2C^4H^2O^4 + 2AzH^3 = C^2H^2O^4 + H^2O^2 + C^6H^4Az^2;$$
Glyoxal. Acide formique. Glyoxaline.

cependant l'auteur n'a pas encore constaté la présence de l'acide formique dans le produit qui, d'après la formule donnée, devrait être surtout du formiate de glyoxaline.

La glyoxaline possède une réaction alcaline énergique et exhale, à chaud, une faible odeur de poisson; à froid, elle est sans odeur, dure et cristallisée en prismes incolores à éclat nacré. Elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther; lorsqu'elle est pure elle n'est pas déliquescente. Elle fond à 88-89° et bout à 255°.

Ce point d'ébullition paraît, *a priori*, trop élevé pour le composé en question. Cette considération a conduit M. Wyss à déterminer la densité de vapeur de la glyoxaline au point d'ébullition du soufre, température à laquelle elle ne se détruit pas. Le résultat obtenu a été cependant trouvé d'accord avec la formule $C^6H^4Az^2$ (2,26 pour 2,35).

Dans ses recherches, l'auteur a obtenu aussi des quantités notables de glycosine : celle-ci se sublime facilement en beaux cristaux, mais s'altère à la température d'ébullition du soufre en donnant un dépôt de charbon.

Sur le diphényle et la diphényline; par M. G. Schultz (1). — L'auteur a préparé le diphényle $(C^{12}H^5)^2$ en grande quantité par la méthode de M. Berthelot, en décomposant la benzine par la chaleur. Il faisait tomber la benzine goutte à goutte, trois gouttes par seconde environ, à l'extrémité d'un tube en fer chauffé au rouge : le diphényle se condensait dans un récipient adapté à l'autre extrémité du tube et mis en relation avec un second vase bien refroidi dans lequel se rendait la benzine non

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 547.

attaquée. On a obtenu ainsi un rendement de 50 à 60 p. 100.

Par l'acide nitrique fumant, le diphényle se transforme en deux dérivés dinitrés découverts par M. Fittig : l'un est fusible à 233° et l'autre à 93°,5; le premier a été nommé *dipara-nitrodiphényle* et le second *isodinitrodiphényle*. Le premier, soumis à l'action des agents réducteurs, donne de la benzidine, $C^{24}H^{12}Az^{2}$, et le second, sous la même influence, donne une autre base, isomère avec la benzidine, la *diphényline*.

La diphényline se prépare en soumettant l'isodinitrodiphényle à l'action de l'hydrogène sulfuré d'abord, puis à celle d'un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique ; on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique, puis la base elle-même par l'ammoniaque.

La diphényline est peu soluble dans l'eau froide, soluble au contraire dans l'eau chaude, l'éther et l'alcool. Ce dernier la laisse cristalliser par refroidissement en lames brillantes, fusibles à 53°. L'auteur a préparé les sulfate, chlorhydrate, nitrate et phosphate et les décrit. Ces composés, le sulfate surtout, sont peu solubles dans l'eau froide.

Sur la chloralide et sur le chloral insoluble; par M. J. Grabowski (1).—*Même sujet;* par M. O. Wallach (2). — **Synthèse de la chloralide**; par MM. O. Wallach et Th. Heimer (3). — La chloralide a été obtenue par Staedeler en chauffant le chloral ou l'hydrate de chloral avec de l'acide sulfurique en excès : il se forme une couche huileuse qui se solidifie bientôt, qu'on lave à l'eau et qu'on purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther.

Staedeler admettait que 3 molécules de chloral donnent ainsi naissance à une molécule de chloralide et à une de chloroforme

$$3C^{4}HCl^{3}O^{2} = C^{10}H^{2}Cl^{6}O^{6} + C^{2}HCl^{3}.$$

M. Kékulé a étudié plus tard cette réaction et l'a représentée par la relation suivante, qui diffère beaucoup de la première :

$$3C^{4}HCl^{3}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{10}H^{2}Cl^{6}O^{6} + C^{2}O^{2} + 3\ HCl.$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1433.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1578.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 545.

M. Grabowski interprète différemment encore la même réaction. Il prépare la chloralide en chauffant 3 parties de chloral avec une partie d'acide sulfurique fumant. Il se produit de la chlorhydrine sulfurique en même temps que la chloralide

$$2C^4HCl^3O^2 + S^2O^6 + S^2H^2O^8 = C^{10}H^2Cl^6O^6 + 2S^2O^6HCl + HCl + C^2O^2.$$

L'auteur a isolé la chlorhydrine sulfurique ainsi formée : elle distillait entre 140° et 148°. L'auteur confirme d'ailleurs la formule de Staedeler pour la chloralide elle-même.

M. Grabowski a vérifié dans le même travail ce fait que le chloral insoluble est un polymère du chloral. Enfin il donne pour la chloralide une formule de constitution que contredisent formellement les expériences publiées presque à la même époque par M. Wallach.

Ce dernier chimiste a établi, à l'égard du composé en question, toute une série de faits qui l'ont conduit à la synthèse de la chloralide.

Réduite en solution alcoolique par l'étain et l'acide chlorhydrique, la chloralide donne de l'aldéhyde et un liquide a odeur agréable, que l'eau précipite ; on enlève entièrement le nouveau produit en agitant avec de l'éther le mélange privé d'alcool par évaporation et neutralisé partiellement. Quand on a décanté l'éther, évaporé et chassé toute trace du véhicnle, le liquide restant ne tarde pas à cristalliser. Le produit ainsi obtenu est l'*acide acrylique bichloré :* c'est un acide énergique, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, sublimable en lamelles à la température ordinaire, décomposable par la distillation.

L'existence d'un groupe à 6 équivalents de carbone dans la chloralide étant ainsi mise en évidence par la production de l'acide bichloracrylique $C^6H^2Cl^2O^4$, l'auteur a été conduit à considérer la chloralide comme résultant de l'union d'un équivalent de chloral avec le composé $C^6HCl^3O^2$.

D'autre part, la chloralide est attaquée par l'alcool même à froid, mais plus rapidement quand on chauffe en vases clos : il se forme de l'alcoolate de chloral et un composé éthéré de composition $C^{10}H^7Cl^3O^6$. Ce composé, peu soluble dans l'eau chaude, est soluble dans l'alcool et dans l'éther d'où il cristallise en ai-

guilles brillantes. Il fond à 67° et distille sans s'altérer à 233-237°. Il est identique avec l'*éther trichlorolactique* décrit antérieurement par M. Pinner.

D'après ce dernier fait, on est conduit à admettre que le corps à 6 équivalents de carbone qui est uni au chloral dans la chloralide est le trichlorolactide $C^6HCl^3O^4$. Ce dernier, en effet, par hydrogénation donne de l'acide dichloracrylique, ce qui est conforme à l'observation précédente. Si cette explication est exacte, la combinaison avec élimination d'eau du chloral avec l'acide trichlorolactique doit constituer la chloralide, le lactide différant de l'acide lactique correspondant par une molécule d'eau

$$\underset{\text{Chloral.}}{C^4HCl^3O^2} + \underset{\text{Ac. trichloro-lactique.}}{C^6H^3Cl^3O^6} = \underset{\text{Chloralide.}}{C^{10}H^2Cl^6O^6} + H^2O^2.$$

C'est en effet ce que vérifie l'expérience.

MM. Wallach et Heymer ont chauffé à 150°, en vases clos, un mélange de chloral anhydre et d'acide trichlorolactique. Le liquide résultant de la réaction agité avec de l'eau, cède à celle-ci l'excès des deux corps n'ayant pas réagi, tandis qu'il se sépare une matière solide qu'on purifie par cristallisation dans l'éther et qui n'est autre chose que la chloralide.

Cette synthèse établit nettement la nature de la chloralide.

Mais il y a plus : si l'on opère avec de l'acide lactique ordinaire comme on vient de l'indiquer pour l'acide trichlorolactique, il se forme un composé analogue à la chloralide, mais renfermant 3 équivalents d'hydrogène à la place de 3 équivalents de chlore

$$C^4HCl^3O^2 + C^6H^6O^6 = C^{10}H^5Cl^3O^6 + H^2O^2.$$

Ce nouveau composé distille quand on l'entraîne par un courant de vapeur d'eau ; il constitue une huile brune, soluble dans l'eau. Lorsqu'on le dessèche par du chlorure de calcium, il cristallise. Les cristaux ainsi obtenus fondent à 45°, bouillent à 222°-224°, et se dissolvent facilement dans l'éther, l'alcool et le sulfure de carbone. E. JUNGFLEISCH.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Sur l'analyse des gaz pyrogénés;
par M. BERTHELOT.

A l'occasion de mes derniers travaux sur le gaz de l'éclairage parisien et sur le rôle de la benzine, envisagée comme principal carbure éclairant de ce gaz, diverses personnes m'ont demandé des explications sur les procédés d'analyse que j'emploie dans l'étude des gaz hydrocarbonés. Ces procédés reposent sur l'emploi de quelques réactifs simples, tels que le brome, l'acide sulfurique bouilli et l'acide nitrique fumant. J'ai proposé et réalisé, il y a vingt ans, l'application à l'analyse gazeuse des deux premiers agents, brome et acide sulfurique bouilli (1), c'est-à-dire concentré au maximum par ébullition, et ils m'ont rendu les plus grands services dans les nombreuses analyses de gaz que renferment mes premières recherches sur la synthèse des carbures d'hydrogène (2).

Jusqu'alors on avait employé seulement le chlore et l'acide sulfurique fumant dans ce genre d'essais. Mais le chlore ne se prête pas à des déterminations analytiques, parce que ses réactions ne sont pas nettes et qu'il décompose l'eau en même temps que le carbure d'hydrogène, en formant de l'oxyde de carbone.

Aussi l'emploi du brome, qui ne donne pas lieu à ces complications, s'est-il répandu, depuis 1857, dans les laboratoires d'analyse.

L'acide sulfurique bouilli doit être employé sur le mercure. Il se prête également à des applications analytiques plus variées que l'acide sulfurique fumant, seul absorbant des carbures qui figure dans les *Méthodes gazométriques* de M. Bunsen. En effet, l'acide sulfurique fumant absorbe les mêmes carbures que le brome, tandis que l'acide bouilli n'agit pas sur la benzine, et réagit sur l'éthylène et l'acétylène avec assez de lenteur pour permettre de les séparer de leurs homologues plus

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. LI, p. 67.
(2) Même recueil, 3ᵉ série, t. LIII, p. 164.

condensés. Il ne produit d'acide sulfureux qu'avec plus de difficulté.

A ces réactifs, j'ai proposé récemment d'ajouter l'acide nitrique fumant, employé sur l'eau, au moyen de certains artifices. Cet agent est éminemment propre à déceler et à doser approximativement la benzine. Il peut être employé du premier coup (après absorption de l'acide carbonique), si l'on a affaire à des gaz ne renfermant que des traces de carbures absorbables par l'acide sulfurique bouilli : ce qui est le cas du gaz de l'éclairage parisien. Quelques centièmes d'éthylène et même d'acétylène ne sont pas un obstacle à l'emploi immédiat de l'acide nitrique fumant, du moins dans les proportions et les conditions que j'ai décrites, conditions où l'acide ne se trouve en contact avec les gaz que pendant un temps fort court, à basse température, et où il est affaibli par son mélange avec l'eau, restée adhérente aux parois du flacon dans lequel on opère. Mais il faudrait procéder avec plus de méthode, si l'on avait affaire à des gaz plus riches en carbures éthyléniques ou acétyléniques cendensés, gaz que l'acide nitrique pourrait oxyder; tels sont les gaz obtenus par la distillation du cannel-coal ou des boghead, produits qui n'ont pas été ramenés par l'action prolongée d'une température rouge à la composition générale vers laquelle tendent les équilibres pyrogénés.

Les renseignements qui m'ont été demandés de plusieurs côtés me font penser qu'il ne sera pas inutile de dire comment je procède dans les cas de ce genre, où la plupart des gaz carbonés se trouvent présents dans le mélange.

I. — Composés accessoires. — 1° et 2° *Acide carbonique et hydrogène sulfuré.* — On les absorbe par la potasse en bloc, ou bien successivement, par le sulfate de cuivre et par la potasse, suivant les procédés connus.

3° On dose alors l'*oxygène*, s'il y a lieu, par le pyrogallate de potasse ou par le phosphore.

4° La *vapeur d'eau* est enlevée au gaz primitif au moyen du chlorure de calcium fondu.

5° La vapeur du *sulfure de carbone*, présente au sein de la plupart des gaz d'éclairage en petite quantité, apporte dans

les analyses par combustion une perturbation dont on n'a presque jamais tenu compte. On la sépare aisément au moyen d'un fragment de potasse solide, trempé un instant dans l'alcool. La vapeur d'alcool (s'il en reste) doit être enlevée ensuite par le contact prolongé du gaz avec un fragment de chlorure de calcium fondu.

6° L'*azote* se trouve comme résidu, après une analyse par combustion.

Les six gaz ou vapeurs précédents étant séparés ou évalués, je ne m'occuperai plus que des composés hydrocarbonés.

II. — COMPOSÉS HYDROCARBONÉS. — 1° *Carbures éthyléniques et acétyléniques renfermant plus de 4 équivalents de carbone.* — Le gaz sec, privé d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré, d'oxygène, de sulfure de carbone et de vapeur d'eau, est traité, sur le mercure, par un vingtième de son volume d'acide sulfurique bouilli : ce qui absorbe ou condense les carbures éthyléniques et acétyléniques. Ceux qui renferment plus de 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire le propylène, C^6H^6, l'allylène, C^6H^4, le butylène, C^8H^8, le crotonylène, C^8H^6, le diacétylène, C^8H^4, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, le valérylène, $C^{10}H^8$, l'hexylène, $C^{12}H^{12}$,..., sont immédiatement séparés du mélange gazeux, soit à l'état de combinaison éthérosulfurique, soit à l'état de polymère (quelque peu de l'acétylène est aussi modifié). Au bout d'une minute d'agitation, on mesure la diminution de volume. Il est nécessaire de vérifier si le gaz (transvasé dans une autre éprouvette) ne contient pas d'acide sulfureux : ce qui peut arriver avec un gaz très-riche en carbures de cette espèce; dans ce cas, on absorbe l'acide sulfureux par la potasse solide, légèrement humectée.

Si l'on désirait connaître la composition moyennne des gaz absorbés par l'acide sulfurique bouilli, on ferait l'analyse par combustion du mélange gazeux, avant et après cette réaction. La différence entre les deux systèmes d'équations eudiométriques donne la composition du gaz absorbé.

Quant à leur composition qualitative, elle ne peut être étudiée que sur des masses considérables et en employant un système d'épreuves analogues à celles que j'ai décrites dans mon mémoire sur le gaz d'éclairage.

2° *Éthylène et acétylène.* — On reprend le gaz, traité pendant une minute seulement par l'acide sulfurique bouilli, et on l'introduit dans un petit flacon sec et bouché à l'émeri avec un dixième de son volume d'acide sulfurique bouilli : on agite le tout d'une manière incessante et énergique pendant trois quarts d'heure. Au bout de ce temps l'éthylène et l'acétylène ont disparu. On mesure le résidu.

L'existence de l'acétylène doit être vérifiée à l'avance, par une épreuve spéciale. La proportion relative peut être évaluée approximativement par l'emploi méthodique du chlorure cuivreux ammoniacal, comme je l'ai dit ailleurs (*Annales de chimie et de physique,* 4ᵉ série, t. IX, p. 440).

Comme contrôle, on peut faire l'analyse par combustion du gaz, avant et après l'absorption des deux gaz précédents, et retrancher le second système d'équations eudiométriques du premier.

3° *Benzine et analogues.* — Tous les carbures éthyléniques et acétyléniques étant ainsi éliminés, je transporte mon gaz sur l'eau; je le mesure, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau, et je fais agir sur lui l'acide nitrique fumant, dans les conditions que j'ai décrites : on connaît ainsi la proportion de la benzine.

Comme contrôle de ces divers essais, on fait agir le brome sur un échantillon du gaz (privé de CO^2 et de HS); l'absorption qu'il produit au bout d'un temps suffisant doit être la somme de celles relatives aux carbures éthyléniques, acétyléniques, à la benzine et au sulfure de carbone.

4° *Oxyde de carbone.* — Le résidu final de la réaction prolongée de l'acide sulfurique ou du brome est traité par le chlorure cuivreux acide, à deux reprises successives, en employant chaque fois un volume du réactif liquide égal à la moitié du volume du gaz : ce qui dissout la totalité de l'oxyde de carbone, ou plus exactement ce qui n'en laisse pas dans le gaz une dose supérieure à la centième partie de la proportion primitive. On sépare le résidu gazeux avec la pipette à gaz; on le prive de vapeur chlorhydrique et d'eau par la potasse solide, et on le mesure de nouveau : on a ainsi le volume de l'oxyde de carbone.

5° On analyse le résidu par combustion : ce qui donne le rapport des deux éléments dans un mélange d'*hydrogène et de carbures forméniques*, $C^{2n}H^{2n+2}$.

Si l'on se proposait de distinguer les uns des autres les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, il faudrait recourir à l'emploi méthodique des dissolvants, suivant les règles que j'ai tracées ailleurs. Mais ce procédé n'est applicable qu'aux gaz très-riches en carbures forméniques et dont on possède une grande quantité.

Une remarque essentielle trouve ici sa place. Le mélange gazeux peut renfermer les vapeurs de divers carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, $C^{2n}H^{2n}$, benzine, etc. ; mais *il ne doit pas être saturé* par aucune d'elles, *ni susceptible de le devenir* après la diminution de volume produit par un réactif absorbant. Autrement l'action des absorbants déterminerait la condensation partielle de la vapeur hydrocarbonée, ce qui troublerait les résultats.

Cette condition, indispensable pour la rectitude des analyses, sera remplie, en général, quand le gaz analysé aura été soumis à une compression préalable, ou bien à un refroidissement; ou bien encore lorsqu'il aura subi pendant quelque temps l'action des goudrons ou autres liquides peu volatils, capables de diminuer la tension des hydrocarbures très-volatils.

Note sur un nouveau dérivé des matières albuminoïdes; par M. P. Schutzenberger.

Dans une opération faite sur une grande échelle, dans laquelle j'ai décomposé par l'hydrate de baryte 10 kilogrammes d'albumine, j'ai pu isoler une cinquantaine de grammes d'un composé amidé nouveau.

Le liquide résultant de l'action d'une solution de baryte à 130° sur l'albumine a été précipité par l'acide carbonique, filtré et concentré. Il s'est déposé des cristaux, formés principalement d'un mélange de leucine, de tyrosine et de butalanine. L'eau mère sirupeuse, étendue de nouveau, a été traitée par une quantité convenable d'acide sulfurique, pour éliminer la baryte non précipitable par l'acide carbonique. Après

filtration et concentration, il s'y est formé de nouveaux dépôts cristallisés. C'est dans les deux premiers de ces dépôts que le corps en question a été signalé par l'analyse élémentaire, et c'est de là qu'il a été isolé par une série nombreuse de cristallisations fractionnées.

Purifié jusqu'à ce que la composition élémentaire des dépôts cristallisés successifs, formés après concentration de la solution aqueuse, fournisse des résultats constants, il se présente avec les caractères suivants :

Corps blanc mat, d'aspect crayeux, cristallisant toujours en boules plus ou moins volumineuses. (La leucine, amenée à cet état de pureté, cristallise dans l'eau en belles lames nacrées et brillantes ; la tyrosine, en longues et fines aiguilles groupées en houppes.)

L'eau en dissout, à 16°, 5,3 p. 100 de son poids ; il est plus soluble à chaud ; très-peu soluble dans l'alcool froid à 90 p. 100, plus soluble à chaud ; insoluble dans l'éther.

Chauffé à l'abri de l'air, il ne commence à fondre qu'entre 245 et 250°, et se décompose en même temps. On obtient, dans ces conditions : 1° de l'eau et le carbonate d'une base volatile, qui se réunissent dans le récipient sous forme d'un liquide épais, incolore, au sein duquel se déposent des lames cristallines ; ce liquide a une réaction alcaline prononcée, fume au contact d'une baguette chargée d'acide chlorhydrique, et possède une odeur et une saveur qui rappellent le raifort ; 2° un sublimé blanc neigeux qui tapisse les parois de la cornue ; 3° une masse jaune liquide, qui reste au fond de la cornue et se fige par le refroidissement.

Le nouveau dérivé de l'albumine, chauffé sur une lame de platine avec quelques gouttes d'acide azotique, donne, après évaporation, un résidu jaune, qui devient orangé avec la potasse. Le réactif de Millon et celui de Piria, ainsi que l'examen microscopique, n'y décèlent pas la *moindre trace* de tyrosine.

L'analyse élémentaire conduit à la formule

$$C^7H^{11}AzO^2.$$

Le carbonate de la base volatile pyrogénée, neutralisé par

l'acide chlorhydrique, fournit une solution qui précipite abondamment par le bichlorure de platine, précipité cristallin jaune clair. Celui-ci, purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, donne des nombres répondant à la formule

$$P + Cl^4 2(ClH, C^8H^{11}Az).$$

La base huileuse, à odeur et à saveur de raifort, que l'on peut en isoler en le distillant avec la chaux, offre la composition de la collidine et de ses isomères. Je me propose de faire la comparaison plus tard.

Le sublimé blanc présente les caractères de la butalanine.

Enfin, le résidu fusible, non volatil, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui se trouve au fond de la cornue, répond à la formule

$$C^7H^9AzO.$$

D'après cela, la réaction pyrogénée peut être représentée par les deux équations

$$\text{I.} \quad C^7H^{11}AzO^2 = H^2O + C^7H^9AzO,$$

$$\text{II.} \quad 2C^7H^{11}AzO^2 = CO^2 + C^8H^{11}Az + C^5H^{11}AzO^2.$$

Je propose le nom de *tyroleucine* pour le composé amidé étudié dans cette note.

La leucéine $C^6H^{11}AzO^2$, dont j'ai antérieurement signalé l'existence parmi les produits de décomposition de l'albumine, s'est rencontrée en proportions notables, en même temps que la butalanine, dans les dépôts cristallins qui m'avaient fourni la tyroleucine.

Elle pourrait, d'après cela, être envisagée comme une combinaison, à équivalents égaux, de tyroleucine et de butalanine

$$C^7H^{11}AzO^2 + C^5H^{11}AzO^2 = 2C^6H^{11}AzO^2.$$

J'ai, en effet, constaté un grand nombre de fois que les acides amidés, mélangés en solutions aqueuses ou alcooliques, offrent une tendance telle à cristalliser en combinaisons équivalentes, que la séparation par cristallisations fractionnées ne s'effectue pas sensiblement. De plus, la leucéine se comporte, sous l'influence de la chaleur, comme la tyroleucine; seulement, le sublimé blanc de butalanine est plus abondant.

De l'action que l'acide borique et les borates exercent sur les végétaux; par M. Eug. Peligot.

Les travaux récents de M. Dumas sur la fermentation alcoolique ont mis en évidence les propriétés antiseptiques du borax; ces travaux m'ont conduit à étudier l'action que ce corps peut exercer sur la vie des végétaux. Les premiers résultats que j'ai obtenus sont tellement nets que je n'hésite pas à les communiquer à l'Académie.

L'expérience a été faite sur des haricots. Douze vases en terre poreuse, d'une capacité de 5 à 6 litres, ont reçu chacun quatre graines; au bout d'un mois, le 3 septembre, la végétation étant vigoureuse et uniforme, les plantes ont été arrosées avec la même quantité d'eau tenant en dissolution diverses matières salines; la pluie ayant été abondante pendant la durée de l'expérience, l'arrosage n'a été fait qu'une seule fois, à raison de 1 litre d'eau contenant $\frac{2}{1000}$, soit 2 grammes, de ces matières fertilisantes ou non fertilisantes.

Parmi les substances employées, se trouvaient le borate de soude, le borate de potasse et l'acide borique; l'effet produit par ces corps n'a pas tardé à se faire sentir; les feuilles de ces trois lots ont commencé à jaunir au bout de quelques jours, tandis que celles des autres plants sont restées d'un vert foncé. Tous les lots traités par les sels fertilisants, à savoir le phosphate et l'oxalate d'ammoniaque, le nitre, l'azotate de soude, le phosphate de chaux et aussi pour deux plants, l'eau ordinaire, ont accompli normalement les différentes phases de leur développement, tandis que la vie a été complétement supprimée dans les plantes qui ont reçu l'acide borique libre ou combiné.

Le choix du borate de potasse pour l'une de ces expériences a été fait dans le but de répondre à l'objection qu'on aurait pu faire à l'égard de l'action plus ou moins nuisible que divers sels de soude exercent sur les fermentations ou, ce qui est plus ou moins connexe, sur le développement des végétaux. Dans le cas actuel, cette action de la soude a été nulle; il est vrai que

les doses employées étaient si faibles qu'il n'existait pas de différences sensibles entre les plantes ayant reçu les sels fertilisants et celles qui n'ont été arrosées qu'avec de l'eau ordinaire; mais ce résultat rend encore plus précises les conclusions qu'on peut tirer de cette expérience.

C'est en effet à l'acide borique et non au borate de soude qu'il faut attribuer l'action délétère exercée sur ces plantes. Comme il est difficile d'admettre *a priori* qu'une substance aussi toxique pour les végétaux jouisse d'une parfaite innocuité pour les animaux, on est en droit de s'enquérir si la conservation par le borax et l'acide borique de viandes fraîches destinées à l'alimentation ne présente pas quelque danger au point de vue de la santé publique.

L'Académie a reçu l'an passé deux caisses de viandes conservées par ce procédé; ces caisses, venant de Buenos-Ayres, m'ont été adressées; la bonne conservation de ces viandes ne paraît pas douteuse; elles doivent être, avant d'être consommées, lavées à l'eau et débarrassées, autant que possible, de la saumure formée de borax, d'acide borique, de sel marin et de nitre dont elles sont imprégnées; mais j'ai des doutes sur la complète efficacité de ce lavage; il est aussi difficile de reconnaître au goût l'acide borique et les borates, lorsqu'ils existent en petite quantité, qu'au moyen des procédés de l'analyse chimique; aussi je demanderai à l'Académie de vouloir bien adjoindre à la commission dont je fais partie un membre de la section de médecine, qui nous dira si l'expérience a établi que ces corps, nuisibles pour les plantes, présentent pour les animaux toutes les garanties désirables d'innocuité.

Sur la recherche de la fuchsine et autres matières colorantes analogues dans les vins; par M. A. BÉCHAMP.

C'est une chose fort délicate que de préciser avec exactitude la nature des matières colorantes qui ont frauduleusement été introduites dans un vin donné. La cupidité est habile à tromper même l'œil exercé d'un chimiste; elle ne se contente plus de l'emploi de telle ou telle matière colorante naturelle; pour le

dérouter; elle fait des mélanges savamment compliqués : elle y introduit des matières colorantes artificielles, formées pour une tout autre destination.

Les auteurs croient n'avoir affaire qu'à de la fuchsine, alors que déjà on emploie d'autres dérivés analogues. Oui, les auteurs considèrent comme étant de la fuchsine toute matière qui teint la soie en rouge solide dans les vins falsifiés: il y a là un malentendu qu'il faut faire cesser. Au début, il est vrai, on s'est servi de sels de fuchsine, mais aujourd'hui on fait usage, je le répète, de mélanges colorants qui contiennent encore autre chose.

C'est en 1872, je crois, que pour la première fois la présence de la fuchsine a été signalée dans les vins, ainsi que dans la préparation colorante qui avait servi à la falsification. Le fait a été constaté, à Montpellier, à propos de la poursuite dirigée contre un négociant de Narbonne; il a été consigné dans un rapport qui a été adressé à M. le juge d'instruction de Montpellier. La matière employée à colorer le vin et le vin lui-même, contenaient, outre la fuchsine et une autre matière tinctoriale, de l'acide arsénieux. La chose m'avait paru si grave à tant de titres que j'en informai immédiatement M. le procureur général d'alors, lequel, à son tour, en fit l'objet d'une communication au garde des sceaux.

Les vins avaient été colorés par une préparation dans laquelle la fuchsine était dissimulée par une masse de matière complexe où existaient, avec une ou plusieurs matières colorantes différentes, du glucose et des substances d'apparence gommeuse insolubles dans l'alcool. C'est ce que l'on a nommé plus tard des *caramels colorants*, etc.

Depuis cette époque, un certain nombre de procédés ont été préconisés pour la recherche de la fuchsine dans les vins. Ils sont tous plus ou moins rationnels et supposent que cette substance seule est ce qui y teint la soie en rose ou en rouge solide, ce qui n'est pas exact. J'en ai essayé plusieurs, mes recherches m'en ont suggéré d'autres. Encore aujourd'hui, même après la publication très-intéressante de M. Ritter sur ce sujet, après le procédé de M. Falières et celui de M. Fordos, ils me paraissent s à publier. Je vais d'abord décrire celui que j'ai appliqué

dans l'expertise que j'ai rappelée plus haut : il a été contrôlé par un de mes collègues de Montpellier, M. Moitessier, que j'avais pour coexpert. Il pourra encore être utile dans des cas semblables.

Recherche de la fuchsine dans les caramèls colorants. — La matière, de consistance sirupeuse, quelques grammes, a été épuisée par l'alcool à 90° centésimaux, à froid et à chaud. Pendant le traitement la matière durcit, et il faut vivement la broyer. La solution alcoolique, d'un beau rouge, a été distillée. Le résidu, dissous par l'eau, a fourni une belle liqueur rouge qui a servi à teindre de la soie blanche décreusée. La soie étant teinte au maximum, a été soumise à un lavage à grande eau, dans le but d'enlever la couleur non fixée. La soie teinte a été traitée par l'alcool à 90° centésimaux. Elle se déteignit presque complétement et la solution alcoolique, évaporée à une douce chaleur, laissa la fuchsine pour résidu avec des reflets mordorés. La solution aqueuse de ce résidu se décolore par une addition de potasse, d'eau de chaux, d'eau de baryte ou d'ammoniaque. Elle passe au jaune par une addition d'acide chlorhydrique, et se décolore complétement par un grand excès de cet acide. Cet ensemble caractérise suffisamment la fuchsine, mais ne lui est pas absolument propre (1).

Recherche de la fuchsine dans le vin. — La soie décreusée a été teinte directement dans le vin comme elle l'avait été dans le résidu de la distillation de la solution alcoolique de l'opération précédente. Mais il est utile, pour que la teinture devienne maximum, de faire bouillir le vin afin d'expulser la majeure partie de l'alcool. La soie teinte, soumise à un lavage à grande

---

(1) C'est en 1859 que j'ai fait connaître la fuchsine comme une base dérivée de l'aniline. Je l'ai alors isolée pour la première fois des produits bruts mêlés d'aniline et d'autres bases colorantes, jaune et violet d'aniline, que la teinture employait. (Voir *Annales de chimie et de physique* (3), t. LIX, p. 376). C'est dans ce mémoire que j'ai signalé la formation de la fuchsine par l'action de l'aniline sur l'acide arsénique. Ce procédé a malheureusement été adopté par l'industrie. Enfin, c'est en 1860 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LI, p. 358) que j'ai fait voir que par l'action de la potasse, de l'ammoniaque, de la baryte, du carbonate de potasse, les solutions de fuchsine se décolorent.

eau, reste colorée en rouge. Si le vin n'est pas fuchsiné, la soie se déteint presque complétement dans ce cas; mais il ne faut pas se fier à ce signe. Pour affirmer que la teinture est due à la fuchsine, il faut l'épuiser par l'alcool : elle se décolore presque complétement, sauf une nuance mauve tendre. La solution alcoolique, évaporée dans une très-petite capsule de porcelaine, de façon que le résidu ne couvre qu'une très-petite surface, laisse apparaître la fuchsine avec ses reflets mordorés; en outre, le résidu, repris par l'eau, possède les autres caractères que j'ai signalés tout à l'heure.

Remarque I. — J'ai dit que le caramel colorant et le vin dont il s'est agi étaient arsenicaux. Il n'est jamais superflu de rechercher l'arsenic dans un vin qu'on a trouvé fuchsiné.

Tel est le procédé du rapport de 1872. Il exige, pour réussir, 100 à 200 centimètres cubes de vin. C'est un inconvénient lorsqu'on n'en a que peu à sa disposition.

Autres procédés pour la recherche de la fuchsine dans les caramels colorants. — Dans une autre expertise, j'ai eu à analyser un autre caramel colorant qui a permis de distinguer nettement les deux matières colorantes qui y étaient contenues. Le produit était fabriqué par un pharmacien : c'était un liquide sirupeux, épais, noir en masse. Sa solution aqueuse était d'un beau rouge vineux, teignant si mal la soie que celle-ci était presque totalement déteinte par l'eau. Il ne contenait ni acide sulfurique ni acide chlorhydrique, et ne laissait que très-peu de cendres, non alcalines, à l'incinération. Les acides et les alcalis ne modifiaient pas sensiblement la couleur de sa solution. Il ne contenait pas d'arsenic décelable dans 100 grammes.

A. 10 grammes du produit sirupeux sont épuisés par l'alcool à 90° centésimaux, comme il a été dit ci-dessus. La solution alcoolique est d'un beau rouge, un peu pourpre; si l'on ajoute de l'éther à cette solution, il se fait un précipité visqueux noir et une solution d'un beau rouge fuchsine. La solution alcoolique éthérée, distillée ou évaporée, laisse un résidu qui teint aisément la soie en rouge solide. On extrait par l'alcool, comme ci-dessus, la fuchsine de la soie teinte.

B. Voulant isoler la matière colorante qui était mêlée à la fuchsine, j'ai opéré comme suit :

10 grammes de caramel colorant ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. La solution ne donne de précipité ni par l'acétate de plomb ni par l'extrait de saturne; mais elle précipite très-bien par l'extrait de saturne additionné de $\frac{1}{10}$ de son volume d'ammoniaque. Le précipité est rouge lie de vin; avec un peu d'attention, on saisit le moment où le précipité cesse d'être rouge pour devenir blanc. Le précipité coloré est recueilli à part et, après l'avoir bien lavé à l'eau distillée, on le délaye dans l'eau, pour le traiter, à refus, par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb est recueilli sur un filtre et lavé usqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores.

La liqueur séparée du sulfure de plomb est rouge vineux, d'une autre nuance que la solution primitive, même quand on en a expulsé l'hydrogène sulfuré. Elle teint la soie, mais le lavage à l'eau la déteint presque instantanément. Elle donne avec l'alun, après addition de carbonate de soude, une laque lie de vin, et le liquide filtré se trouve décoloré. Je n'ai pas essayé de caractériser davantage cette matière : elle ne contient plus de fuchsine et ne répond à aucune de celles qui ont été employées jusqu'ici pour colorer les vins.

La fuchsine devait être retenue par le sulfure de plomb. Pour l'en extraire, celui-ci, étant détaché du filtre, est épuisé dans une fiole par l'alcool bouillant. La solution alcoolique est d'un rouge fuchsine superbe; elle abandonne par évaporation un résidu soluble dans l'eau qui teint la soie jusqu'à ce que la solution soit décolorée. La teinture est solide; un lavage à grande eau ne la déteint pas; mais l'alcool en extrait la fuchsine et la solution l'abandonne sous la forme d'un résidu à reflets mordorés. La matière est soluble dans l'eau additionnée d'un peu d'acide acétique; la liqueur se décolore par l'eau de baryte, mais plus lentement que la fuchsine, et l'acide chlorhydrique la fait passer au jaune verdâtre.

Voilà donc un moyen qui a fait découvrir la présence de deux matières colorantes dans le même produit. Une solution qui teignait très-mal la soie a été décomposée en deux, l'une ne la teignant pas, l'autre se comportant sensiblement comme la fuchsine.

Dans quelques cas ce procédé est applicable à l'analyse du

vin. 50 à 60 centimètres cubes de vin sont précipités par l'extrait de saturne. Le précipité est recueilli et lavé (généralement le liquide filtré passe incolore), délayé dans l'eau et décomposé à refus par l'hydrogène sulfuré. Si le vin est naturel, la liqueur séparée du sulfure de plomb est incolore. Les vins fuchsinés avec caramels colorants fournissent ordinairement une liqueur colorée en rouge. Quoi qu'il en soit, le sulfure de plomb, bien lavé et essoré, est épuisé par l'alcool. Si le vin est naturel, l'alcool ne se colore pas; s'il y a de la fuchsine, il se trouve coloré en rouge.— Ce procédé, qui fournit d'ailleurs des résultats très-nets, peut être avantageusement remplacé par le suivant :

Nouveau procédé. — J'ai dit que les solutions de fuchsine se décolorent par l'addition d'un alcali. Quand on ajoute à une solution de fuchsine commerciale une quantité suffisante d'eau de baryte, elle se décolore. Si l'on agite cette solution avec de l'éther ou du chloroforme, la matière décolorée passe dans ces dissolvants. Si la quantité de matière colorante est très-minime, la solution éthérée est incolore; si elle est suffisamment grande, la solution est jaune par transparence, verte par réflexion. Toutes les fuchsines commerciales que j'ai examinées sont fluorescentes.

Ces remarques ont conduit au procédé suivant qui est d'une sensibilité exquise; je l'ai appliqué à un grand nombre de vins falsifiés du commerce; il réussit dans tous les cas et porte en lui-même son contrôle.

On prend 20 à 25 centimetres cubes de vin (dans certains cas, 5 à 10 centimètres cubes suffisent); ils sont additionnés d'eau de baryte concentrée jusqu'à ce que le mélange vire au vert sale et soit franchement alcalin. Après avoir chauffé pendant quelques minutes au bain-marie (à la fois pour expulser l'alcool et contracter le précipité qui se forme nécessairement), le mélange est jeté sur un filtre mouillé et le précipité lavé avec un peu d'eau alcalisée par l'eau de baryte. La liqueur est recueillie dans un flacon de forme allongée et bouché à l'émeri. Cette liqueur est généralement peu colorée en jaune; elle n'est d'un jaune brunâtre que lorsque le vin a été coloré par un caramel. Quoi qu'il en soit, après s'être assuré que la liqueur

est alcaline, bien franchement, on en fait deux parts inégales.

Dans la moindre, prise comme essai, on ajoute avec précaution et peu à peu de l'acide acétique étendu, jusqu'à légère, mais franche acidité. S'il n'y a pas de fuchsine, la solution se décolore ou pâlit beaucoup; s'il y a de la fuchsine, elle passe au rouge rosé plus ou moins intense et la soie qu'on y plonge s'y teint en rouge solide.

Dans l'autre partie, qui est restée dans le flacon, on ajoute trois volumes d'éther rectifié (non acide et non alcoolique). Après une agitation violente de quelques secondes, on laisse l'éther se séparer. Il est toujours tout à fait incolore dans ce cas; il faut répéter au moins deux fois ce traitement à l'éther. La matière colorante a été totalement enlevée lorsque la solution barytique, saturée d'acide acétique, ne vire plus au rouge. L'éther, décanté et additionné d'une trace d'acide acétique étendu, est introduit dans une petite fiole pour être distillé au bain-marie sans aller à siccité. Le résidu est rouge s'il y a de la fuchsine.

On l'étend d'un peu d'eau et l'on y teint la soie. Celle-ci, lavée à grande eau, est épuisée par l'alcool. La solution évaporée à une douce chaleur, ainsi qu'il a été dit, laisse tantôt un résidu rose violacé, tantôt un résidu à reflets mordorés, sur lequel on essaye de caractériser la fuchsine.

Remarque II. — Il arrive parfois que l'éther se sépare trop lentement. Pour forcer la séparation de se faire vite et complète, il suffit de plonger le flacon, maintenu bien bouché, dans un bain d'eau tiède, ou d'y ajouter un peu de nouvel éther et de retourner à plusieurs reprises et lentement le flacon sens dessus dessous. Je me suis toujours mieux trouvé de l'emploi de l'éther que du chloroforme.

Remarque III. — Je trouve qu'il est préférable de se servir de la soie plutôt que de la laine pour fixer la fuchsine : les résultats m'ont toujours paru plus nets.

Remarque IV. — Il peut arriver parfois que des vins d'abord très-fuchsinés ne fournissent plus que des traces de cette base colorante, souvent à peine suffisantes pour teindre quelques brins de soie. C'est que la presque totalité de la base tinctoriale se trouve dans la lie ou le dépôt des bouteilles; c'est

qu'elle teint les ferments (cellules, microzymas, bactéries, ferments filiformes) et se précipite avec eux. On y décèle aisément la fuchsine comme ceci :

Recherches de la fuchsine dans les lies. — Le dépôt des vins fuchsinés est d'un rouge très-foncé. Si le dépôt se détache facilement, on le fait tomber avec un peu d'eau de baryte dans une fiole et l'on y ajoute une quantité suffisante de cette eau. Si le dépôt est adhérent, on l'agite avec de l'ean de baryte et des fragments de verre dans la bouteille même. Le mélange devient vert foncé, un peu bleuâtre. Il est chauffé dans la fiole, au bain-marie, pendant quelques minutes et jeté sur un filtre. Il fournit une liqueur très-peu colorée que l'on traite comme il vient d'être dit.

3 à 4 centimètres cubes de dépôt formé dans 200 centimètres cubes de vin ont fourni dix fois plus de fuchsine que 80 centimètres cubes de vin décanté de cette lie.

Il ne faut jamais négliger cet essai des lies. Si l'on avait des doutes sur l'analyse du vin, ils seront dissipés par cet essai.

Remarque V. — Au lieu d'eau de baryte on peut se servir d'un lait de chaux clair. C'est plus économique; mais alors il faut de toute nécessité se servir d'éther; le chloroforme serait trop incommode.

Remarque VI. — Dans ce qui précède, j'ai raisonné comme si la matière colorante qui a été dissoute par l'éther et qui a été isolée était de la fuchsine. Dans quelques essais, la matière n'a pas présenté l'aspect mordoré (1). La matière extraite de la soie teinte en rose, parfois un peu violacé, laissait un résidu rouge mauve et même violet, mais teignant encore la soie en rose. On admet aussi que la substance qui se dissout dans l'éther après l'action de l'eau de baryte est toujours de la fuchsine, de même qu'on admet que celle-ci est la seule matière colorante dérivée de l'aniline qui se décolore dans ces circonstances. Il n'en est rien : certains violets obtenus dans les conditions que j'ai indiquées dans mon mémoire de 1859 et

---

(1) *Mordoré* n'est pas le mot propre : pour peindre l'idée que font naître les reflets de la fuchsine, c'est le mot *verdoré* qu'il faudrait. Mais ce serait un néologisme.

d'autres que j'ai obtenus par l'action de l'iodure d'éthyle sur la fuchsine, se décolorent également par la baryte et le produit incolore formé se dissout dans l'éther en produisant des solutions jaunes d'autant moins colorées que la quantité de matière est plus faible.

Sur le principe actif du Strophantus hispidus; par MM. E. Hardy et N. Gallois.

Inée, Onaye, Onage, Gombi, tels sont les noms sous lesquels on désigne, soit un poison des flèches usité chez les Pahouins, soit la plante dont on l'extrait. Cette plante, que De Candolle a appelée *Strophantus hispidus*, appartient à la famille des Apocynées. Voici, d'après M. Baillon, les principaux caractères qui méritent d'être mentionnés (1).

Le *Strophantus hispidus* paraît avoir été observé pour la première fois, en Sénégambie, par Heudelot, naturaliste français, qui le récolta sur les bords du Rio-Nunez. Smeathmann l'avait vu précédemment aux environs de Sierra-Leone. Depuis lors, il a été trouvé à Nupe, par Baikie; au Gabon, par Griffon du Bellay, et récolté par G. Mann, dans l'Afrique tropicale et occidentale, sur les bords du Nune river et Sherlow river.

D'après Heudelot, le *Strophantus hispidus* est un arbuste sarmenteux, élevé de 3 à 4 mètres, et dont les fleurs, blanches à l'extérieur, jaunes à la base interne de la corolle, sont parsemées à ce niveau de points pourpres. Il fleurit d'avril à mai. Les jeunes branches sont flexibles, hérissées de poils assez longs, d'un jaune assez pâle ou blanchâtre, abondants aussi sur les jeunes feuilles, les axes de l'inflorescence, les calices. Les fleurs sont réunies en cymes terminales, passiflores, accompagnées de bractées. Leur calice est à cinq lobes, aigus, lancéolés, hérissés de poils en dehors. Leur corolle est de forme singulière,

(1) *Étude physiologique sur les effets toxiques de l'inée.* — Polaillon et Carville, 1872.

gamopétale, avec un tube court, bientôt dilaté en un limbe en cloche, dont les lobes sont tordus. Les étamines sont au nombre de cinq; le gynécée comporte deux petits ovaires multi-ovulés, surmontés chacun d'un style grêle. — Le fruit est formé d'un ou deux longs follicules cylindriques, gros comme le pouce, atténués aux deux extrémités, bruns, piquetés, glabres. Ils atteignent 3 ou 4 décimètres de longueur ou même davantage. Les graines qu'ils renferment sont très-nombreuses, ovales-aiguës, comprimées, entières, longues d'un centimètre et demi environ, sur un demi-centimètre de large. Leurs bords sont amincis, tranchants, et leur tégument extérieur est glabre, jaune pâle. Elles sont surmontées d'une longue aigrette, blanche et soyeuse.

Les premières recherches physiologiques sur l'inée ont été faites par Pelikan; elles ont été reprises plus tard par Fraser, par MM. Polaillon et Carville, et par Sharpey. Tous ces travaux, qui ont nettement établi que l'inée était un poison du cœur, ont été exécutés avec des extraits aqueux ou alcooliques, préparés avec les graines de la plante, et personne, à notre connaissance, n'avait réussi à en isoler le principe actif. Un fruit, qui nous a été obligeamment confié par la Société d'acclimatation, nous a permis de combler cette lacune. Voici le procédé que nous avons suivi :

1° On pile les graines, débarrassées de leurs aigrettes, et on les fait macérer pendant dix jours dans de l'alcool légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique. On filtre, on évapore l'alcool en consistance d'extrait, et l'on reprend l'extrait par l'eau distillée. La solution ainsi obtenue, mise à évaporer dans le vide, laisse déposer abondamment des cristaux blancs, brillants, solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther sulfurique et le chloroforme.

Leur solution aqueuse ne précipite ni par l'iodure de potassium ioduré, ni par l'iodure de mercure et de potassium, ni par l'iodure de cadmium et de potassium, ni par l'acide phospho-molybdique, ni par les chlorures d'or et de platine, ce qui prouve qu'ils n'appartiennent point au nombreux groupe des alcaloïdes. Cette même solution, portée à l'ébullition en présence

d'une petite quantité d'acide sulfurique, puis chauffée avec la liqueur de Fehling, n'en provoque point la réduction, ce qui établit nettement, que ce corps ne rentre point dans le groupe des glucosides; enfin, il ne renferme point d'azote.

Une étude ultérieure nous permettra, sans doute, de déterminer la véritable composition chimique de cette substauce. En attendant, nous croyons devoir lui conserver, provisoirement au moins, le nom de *Strophantine*, que M. Fraser a donné, par anticipation, à la matière active de l'inée, qu'il n'a point isolée, et qu'il considérait comme devant être un alcaloïde.

La Strophantine jouit d'une puissance toxique considérable. Quelques cristaux insérés sous la peau de la patte d'une grenouille, dont le cœur a été mis à nu, font cesser en quelques minutes les battements de cet organe, et le ventricule s'arrête en systole. L'animal, au moment où son cœur cesse de battre, possède encore toute sa vivacité, peut mouvoir ses membres avec force, et sauter avec agilité. Ce n'est qu'au bout d'un temps variable que les mouvements de locomotion et de respiration deviennent impossibles par suite de l'interruption de la circulation dans les centres nerveux.

2° Les aigrettes détachées des semences de *Strophantus hispidus* ont été soumises au même traitement que les graines, et elles ont fourni une substance cristalline, qui donne, en présence des réactifs des alcaloïdes, les précipités caractéristiques de ce groupe de substances.

Ce corps, que nous proposons d'appeler *Inéine*, ne jouit pas des mêmes propriétés physiologiques que la Strophantine. Injecté sous la peau de plusieurs grenouilles, dont le cœur avait été mis à nu, il n'en a point déterminé l'arrêt, et les animaux mis en expérience n'ont point succombé.

Ces recherches ont été faites dans les laboratoires de MM. J. Regnauld et Vulpian.

Note sur la formation des eaux minérales sulfureuses;
par M. E. PLAUCHUD, pharmacien de 1re classe, à Forcalquier,

Membre correspondant de la Société de pharmacie de Paris.

Parmi les nombreuses hypothèses émises sur la formation des eaux minérales sulfureuses, celle de M. Ossian Henry est généralement adoptée. Il admet que, sous l'influence d'une matière organique hydrocarbonée, les sulfates en solution dans les eaux sont transformés en sulfures.

Des expériences nombreuses qui durent depuis plus de quatre mois, entreprises par M. Plauchud, permettent de croire que ce n'est pas sous l'influence de la matière organique que les eaux sulfatées se sulfurent, mais de matières *organisées vivantes*, agissant à la manière des ferments : la sulfuration des eaux serait ainsi le résultat chimique d'une fonction vitale. Le ferment ne serait autre que les germes vivants dont on ne connaît pas encore l'origine qui se trouvent dans les eaux, et qui, arrivés au contact de l'air, se transforment en sulfuraires, barégine, glairine, etc.

Les expériences ont prouvé qu'en prenant dans le bassin d'une eau sulfurée calcique (température 12°) les matières brunes grisâtres et les sulfuraires en voie de développement qui se trouvent au fond, on peut faire de l'eau sulfureuse à volonté.

Ces matières, qui sont organisées (on s'en assure par le microscope), étant plus denses que l'eau, gagnent le fond des ballons dans lesquels on les introduit. On peut donc, par décantations successives, les laver complétement avec de l'eau distillée, usqu'à ce que l'eau de lavage n'accuse plus ni odeur ni réaction.

Prenant alors trois séries de ballons de même capacité, on introduit : dans l'une, une solution de sulfate de chaux, additionnée de diverses matières organiques hydrocarbonées; dans la seconde, la même eau sulfatée avec des sulfuraires lavées; dans la troisième, même solution et même quantité de sulfuraires que dans la deuxième.

On bouche hermétiquement tous ces ballons. Seulement, les

bouchons de la troisième série sont traversés par un tube recourbé que l'on ferme au chalumeau après avoir fait bouillir le contenu des ballons pour tuer les germes et les conferves, et les avoir ensuite laissés refroidir. Si, comme on l'admet généralement, le sulfate de chaux est réduit par les matières organiques, l'eau de tous les flacons se sulfurera. Si, au contraire, c'est, non de la matière organique, mais de la matière *organisée vivante* qui est nécessaire, la troisième série, qui a bouilli, ne se sulfurera pas; la deuxième série réduira sûrement le sulfate de chaux; et la première à matières organiques hydrocarbonées donnera ou ne donnera pas naissance à de l'eau sulfureuse. Dans le cas où la réduction aurait lieu, on devra retrouver le ferment auteur du fait.

Pendant quatre mois, la deuxième série a donné toutes les semaines de l'eau sulfureuse, et l'on a pu avec elle ensemencer autant de ballons que l'on a voulu. La troisième série, celle à sulfuraires bouillies, n'a pas donné trace de réduction pendant le même espace de temps. Plusieurs des ballons débouchés de temps en temps ont donné naissance à des plaques de moisissures et se sont troublés, mais à l'heure actuelle, on ne peut dans aucun constater la moindre sulfuration.

Parmi les ballons de la première série, un seul a paru avoir une tendance à se sulfurer, et les filaments qui flottaient au milieu du liquide, examinés au microscope, ont laissé voir des végétations ayant la plus grande ressemblance avec les sulfuraires. L'eau des autres ballons de cette série s'est corrompue, mais ne s'est pas sulfurée depuis quatre mois.

Ainsi, tous les ballons chauffés et tous ceux à matières organiques, moins un, n'ont donné que des résultats négatifs jusqu'à ce jour. Tous les ballons à sulfuraires et à germes vivants ont produit de l'eau sulfureuse à volonté, et continuent à en produire comme au début de l'expérience.

La sulfuration est d'autant plus rapide que la quantité de sulfuraires est plus considérable.

Lorsqu'on emploie de l'eau sulfatée préalablement bouillie pour la priver d'air, la sulfuration se fait plus rapidement. D'autre part, les germes restant toujours au fond des ballons,

il semble qu'on doit pouvoir les ranger dans la catégorie de ceux que M. Pasteur nomme Anaérobies.

La sulfuration des eaux sulfatées serait ainsi le résultat d'une fermentation provoquée par des êtres spéciaux, vivant aux dépens de l'oxygène combiné lorsqu'ils n'en trouvent plus de libre, d'où la réduction des sulfates en sulfures.

Ces expériences n'ont porté que sur une eau sulfureuse calcique. Les mêmes germes auraient-ils le pouvoir de réduire le sulfate de soude, le sulfate de magnésie ? ou bien chaque sulfate demanderait-il son ferment spécial ? Ainsi s'expliquerait pourquoi chaque source ou plutôt chaque groupe de sources aurait ses conferves particulières.

Ce sont des questions auxquelles M. Plauchud se réserve de répondre ; les expériences sont en voie d'exécution.

Des expériences ci-dessus, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les eaux minérales sulfureuses doivent leur formation à la réduction des sulfates, se produisant sous l'influence d'êtres vivants, agissant à la manière des ferments ; et la sulfuration n'est que le résultat d'une fermentation. (Les matières organiques mortes ne suffisent pas pour produire cet effet.)

2° Quoique ces expériences n'aient porté que sur une seule source, on doit pouvoir conclure pour toutes les eaux sulfureuses en général.

3° Comme résultat pratique, on pourrait avoir en tous lieux des eaux sulfureuses naturelles, en se servant des procédés de la nature.

P. Vigier.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur les propriétés physiques et chimiques du ruthénium ;
par MM. H. Sainte-Claire-Deville et H. Debray.

Le ruthénium, chauffé dans l'oxygène, ne se transforme pas, comme l'osmium, en un produit acide volatil à 100° ; il donne

un oxyde RuO^2, qui ne se sublime sensiblement qu'à la température du rouge vif. C'est la matière obtenue autrefois par M. Frémy dans ses belles recherches sur les osmiures.

Pour obtenir l'acide hyperruthénique RuO^4 de Claus, l'analogue de l'acide osmique OsO^4, il faut attaquer le ruthénium, bien dépouillé d'osmium, par un mélange de nitre et de potasse. On le transforme ainsi en ruthéniate jaune orangé soluble, et la dissolution de ce sel saturée par le chlore et distillée au bain-marie dans un courant de ce gaz donne l'acide hyperruthénique volatil, qui se condense en globules ou en cristaux jaune d'or. Le ruthénium qui a servi à nos expériences provient de la réduction de cet acide; il ne peut donc contenir aucune trace des autres métaux de la mine de platine, puisque ceux-ci ne forment jamais de produit volatil dans les circonstances où se forme l'acide hyperruthénique.

1° *Ruthénium cristallisé.* — La solution d'acide hyperruthénique dans la potasse, traitée par l'alcool, donne de l'oxyde de ruthénium que l'on réduit à l'état métallique par le gaz de l'éclairage à une température peu élevée. Le métal est ensuite allié dans un creuset de charbon de cornue, purifié par le chlore, avec cinq à six fois son poids d'étain pnr.

Le lingot, traité par l'acide chlorhydrique bouillant qui dissout l'excès d'étain, laisse un alliage de ruthénium et d'étain cristallisé en cubes portant les faces du dodécaèdre rhomboïdal (angles de 90 et 135°) et contenant équivalents égaux d'étain et de ruthénium. On le broie finement dans un mortier de verre, et on l'introduit dans une nacelle de charbon purifié, que l'on chauffe fortement dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz chlorhydrique sec et pnr, jusqu'à ce que la matière ne perde plus de poids. L'étain se volatilise entièrement à l'état de protochlorure, et l'on retrouve, sans perte aucune, le poids du ruthénium sur lequel on a opéré; mais il s'est transformé en une matière cristalline.

Nous avons obtenu, pour densité de cette matière, 12,261.

2° *Sur un nouvel acide du ruthénium.* — Lorsqu'on prépare de l'acide hyperruthénique en faisant passer du chlore dans une solution alcaline concentrée de ruthéniate orangé de po-

tasse, il y a un moment où la liqueur devient vert foncé, et se remplit de petits cristaux noirs.

Si l'on décante à ce moment, on peut isoler ces cristaux, les purifier de leur eau mère et du chlorure de potassium par un lavage rapide, enfin les dessécher sur la porcelaine dégourdie, puis dans le vide sur de la potasse et de la chaux caustiques. Ces cristaux ont des faces très-brillantes, disposées en trémies : ce sont des octaèdres orthorhombiques, dérivant d'un prisme de 117°. Ils sont isomorphes avec le permanganate de potasse. La dissolution de ce sel est noir verdâtre foncé, comme le sel lui-même. Elle se décompose très-rapidement en oxyde de ruthénium qui se dépose et en ruthéniate orangé de potasse.

L'acide hyperruthénique RuO^4 ne semble pas pouvoir se combiner aux bases. Quant on en met un fragment dans de la potasse, il se dissout très-lentement en dégageant de l'oxygène et en produisant le sel vert foncé que nous étudions en ce moment. Ce sel est composé de :

Ruthénium.	1034	50,00	Ru^2 = 50,34
Potasse.	469	22,44	KO = 22,66
Oxygène.	569	27,46	O^7 = 27,00
Excès ou eau hygrométrique. . . .	8	0,38	»
	2080	100,28	100,00

Le sel pesé dans une nacelle de platine, placé dans un tube de verre et chauffé légèrement dans l'hydrogène, prend feu en dégageant beaucoup d'eau. Si l'on recueille cette eau dans un tube à chlorure de calcium et qu'on en détermine le poids, on peut en déduire la quantité d'oxygène contenue dans l'acide du sel. Il reste dans la nacelle un mélange de ruthénium et de carbonate de potasse qu'on pèse avec les précautions usuelles et qu'on sépare avec la plus grande facilité.

Le chlore décompose le nouveau sel Ru^2O^7,KO ou Ru^2O^8K en s'emparant du potassium et donnant même à la température ordinaire de l'acide hyperruthénique Ru^2O^8 en vapeurs, sans dégagement sensible d'oxygène. C'est sur cette propriété qu'est fondée une autre méthode d'analyse, que nous avons expérimentée et qui nous donne des résultats concordants avec celle qui est citée plus haut.

En nous conformant à la nomenclature adoptée par M. Frémy, lorsqu'il a découvert l'acide osmieux, et en respectant autant que possible la nomenclature de Claus, nous proposons d'appeler :

Acide ruthénieux, l'acide RuO^3 donnant avec la potasse une dissolution d'un jaune orangé ;

Acide heptaruthénique, l'acide Ru^2O^7 donnant avec la potasse un sel noir dont la dissolution est vert foncé ;

Enfin, *acide hyperruthénique*, l'acide RuO^4 de Claus, qui ne se combine pas à la potasse, et dont la proprieté caractéristique est d'être volatil, de posséder même au-dessous de 100° une tension de vapeur considérable, et de se décomposer avec explosion à 108°, comme nous l'avons malheureusement démontré aux dépens de notre provision de ruthénium.

3° *De l'analyse du ruthénium et de ses alliages.* — Quoique la pureté du ruthénium employé dans notre travail fût garantie par son mode de préparation, nous l'avons cependant analysé. Nous avons décrit en détail, dans notre mémoire, la méthode qui nous a servi à cette analyse, parce qu'elle est la même pour le ruthénium pur ou pour ses alliages.

Sur les limites entre lesquelles peut se produire l'explosion du grisou, et sur de nouvelles propriétés du palladium ; par M. J. J. Coquillion.

J'ai cru devoir répéter les expériences de Davy dans des conditions nouvelles, pour indiquer avec précision les limites entre lesquelles l'explosion du grisou peut se produire. J'ai d'abord observé qu'avec l'air et le grisou il est difficile d'obtenir une détonation un peu forte, quand on opère sur de petites quantités de gaz comme dans les laboratoires.

Si l'on fait un melange détonant avec l'air et le protocarbure d'hydrogène, dans les proportions de 1 de grisou avec 7, 8 ou 9 parties d'air, on peut y plonger un morceau de fer rougi, une spirale de platine au rouge-blanc : la détonation n'a pas lieu et le métal cesse bientôt d'être incandescent ; quand on approche une allumette du mélange contenu dans une petite

éprouvette, il s'enflamme, mais sans donner lieu à une explosion sensible.

Davy se servait, pour ses expériences, d'une épouvette qui devait être d'assez large diamètre, et qu'il plaçait au-dessus d'une bougie : il a déterminé dans ces conditions les limites entre lesquelles devait se produire l'explosion. Si, au lieu d'une bougie, on fait usage de l'étincelle électrique, on peut obtenir ces limites avec plus de précision. En introduisant dans un eudiomètre des mélanges composés artificiellement dans des proportions rigoureuses, j'ai obtenu les résultats suivants :

Avec 1 de grisou et 5 d'air, l'étincelle ne produit rien ; elle a une couleur bleuâtre.

Avec 1 de grisou et 6 d'air, l'explosion ne se produit que par petites saccades : c'est la première limite, avec *excès de grisou*, qui peut produire l'explosion.

Avec 1 de grisou et 7, 8 ou 9 d'air, elle a lieu nettement, avec un petit bruit sec; une allumette enflamme le gaz sans produire de détonation sensible.

L'explosion se produit encore avec 12, 13, 14, 15 d'air, mais elle va s'affaiblissant.

Avec 1 de grisou et 16 d'air, on n'a plus que de petites commotions intermittentes : c'est la seconde limite d'explosion, avec *excès d'air*.

J'ai déjà indiqué que le palladium en présence d'un mélange d'air et d'hydrogène protocarboné ne donne lieu à aucune détonation lorsqu'on le porte au rouge; il y a seulement diminution du volume gazeux, dans les conditions prévues par la théorie. J'ai voulu essayer si cette propriété subsistait avec 2 parties d'oxygène et 1 d'hydrogène protocarboné; j'ai donc fait arriver ce mélange dans un tube où était soudé un fil de palladium; j'ai fait rougir le fil avec deux éléments de Bunsen : le mélange gazeux a diminué rapidement, mais aucune détonation ne s'est produite; ce même mélange, placé dans une petite éprouvette, m'avait donné une forte explosion en l'approchant d'une allumette enflammée. J'ai répété la même expérience en portant la température du fil de palladium au rouge blanc : le résultat obtenu a été le même.

De ces expériences on peut conclure que les explosions du grisou peuvent se produire entre des limites bien plus étendues qu'on ne le croit généralement ; ainsi, pour 1 de grisou, la quantité d'air peut varier de 6 à 16, bien qu'à ces deux limites le danger ne paraisse pas sérieux. En second lieu, nous voyons que le palladium peut être impunément porté au rouge dans un des mélanges les plus détonants que l'on connaisse : le mélange gazeux ne fait que diminuer dans les proportions qu'indique la théorie.

Combinaison de chloral et de chlorure acétique ; par MM. J. Curie et A. Millet.

Le chloral et le chlorure acétique, chauffés à 100°, s'unissent. Après douze heures de chauffe, la moitié environ des deux corps s'est combinée. Le mélange n'a pas noirci, et il n'y a pas la moindre pression dans les tubes. On sépare le produit formé, par distillation fractionnée.

On obtient ainsi un liquide plus lourd que l'eau, dans laquelle il est insoluble ; il se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable. Il bout sans décomposition de 186 à 188°. C'est le seul corps formé.

Le dosage du chlore a donné :

	I.	II.	Théorie pour $(C^2Cl^3HO)(C^2H^3ClO)$.
Cl.	62,0	62,20	62,8

Ce corps résulte donc de l'union de 1 molécule de chloral avec 1 molécule de chlorure acétique. Ces deux corps y existent, y sont simplement juxtaposés ; car, dans toutes ses réactions, ce composé agit comme le ferait chacun d'eux séparément. Il est isomérique avec l'acétate d'éthyle tétrachloré, liquide décomposable par la distillation.

Chauffé à 200° avec de l'eau, pendant dix-huit heures, il reste inaltéré. Pourtant l'eau traitée par la potasse a donné un peu de chloroforme, mais le produit n'avait pas sensiblement diminué.

Lorsqu'on le traite par la potasse pulvérisée, la réaction est

violente; il se forme du chlorure de potassium, de l'acétate de potasse et du chloroforme. Le corps agit là comme du chlorure acétique, mettant de plus en liberté du chloral, qui réagit à son tour sur la potasse.

Distillé sur de l'acide sulfurique, il donne du chloral.

Distillé sur l'acétate de soude fondu, sans atteindre la fusion de l'acétate, il donne du chlorure de sodium et du chloral.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, dégagé par un mélange de zinc et d'acide acétique, il perd 2 atomes de chlore et donne un nouveau corps insoluble dans l'eau, bouillant sans décomposition de 146 à 148°.

L'analyse a donné :

	I.	Théorie pour $(C^2H^3ClO)(C^2H^3ClO)$.
Cl.	45,08	45,2

Il est isomérique : 1° avec l'acétate d'étyle bichloré, qui bout à 125°; 2° avec le bichloracétate d'éthyle, qui bout à 156° avec décomposition. Il peut être considéré comme du chlorure acétique uni à de l'aldéhyde monochlorée, et, de même que le corps ci-dessus décrit, il agit comme chlorure acide, mettant une aldéhyde en liberté.

Par la potasse, il donne du chlorure et une substance réduisant avec une grande facilité le nitrate d'argent. Lorsqu'on le distille sur de l'acétate de soude fondu, sans dépasser 160°, il passe avec l'excès du corps non altéré une matière soluble dans l'eau, réduisant facilement le nitrate d'argent ammoniacal. Lorsqu'on le traite par l'eau à 100° pendant quelques heures, on obtient des acides chlorhydrique et acétique, et il se dépose d'épais flocons bruns. Lorsqu'on le traite à chaud par le zinc et l'acide acétique, il se forme de l'aldéhyde, reconnaissable à son odeur, et constatable si l'on arrête l'opération.

Ces deux corps peuvent être rapprochés de celui qui a été étudié par MM. Wurtz et Simpson, et qui résulte de l'union du chlorure acétique avec l'aldéhyde. Ce corps a été considéré comme une chloro-acétine, isomérique avec celle du glycol.

Ces corps résultant de l'union d'un chlorure acide avec une aldéhyde, et agissant comme chlorure acide en mettant l'aldéhyde en liberté, nous croyons qu'il est plus simple de les

considérer comme contenant les composants intacts et simplement juxtaposés.

Composition chimique des eaux de la baie de Rio-de-Janeiro; par MM. Guignet et Telles. — L'eau de la baie de Rio renferme constamment de la silice et de l'alumine en quantités relativement considérables. Les auteurs ont trouvé 9^{gr},5 de silice et 7^{gr},5 d'alumine par mètre cube. Cette eau possède une réaction très-nettement alcaline qui paraît due à la présence de la soude et de la potasse à l'état des ilicate et d'aluminate.

La silice a été dosée en évaporant à sec 4 litres d'eau filtrée, reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique et pesant la partie restée insoluble, qui présentait tous les caractères de la silice pure.

L'alumine a été dosée également dans 4 litres d'eau de mer additionnés d'acide chlorhydrique, puis d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque et enfin d'ammoniaque. Dans ces conditions, l'alumine se précipite sans entraîner de magnésie ou seulement des traces.

La silice et l'alumine proviennent de la décomposition des roches de gneiss et de granit constamment battues par les eaux de la baie, sous l'influence d'une température presque toujours comprise entre 20 et 30°.

Il importe de faire remarquer que la baie de Rio ne communique avec l'Océan que par une embouchure d'un kilomètre d'ouverture sur 50 mètres de profondeur; on comprend donc que les silicates et les aluminates alcalins puissent s'accumuler en quantités relativement considérables dans cette espèce de Méditerranée.

Ce qui a conduit les auteurs à rechercher la silice et l'alumine dans ces eaux, ce sont les qualités fort remarquables que possède la chaux fabriquée avec les coquilles pêchées dans la baie.

Sur l'aldéhyde téréphtalique; par M. Grimaux. — On

soumet le chlorure de tollylène, $C^8H^8Cl^2$ (1), pur et cristallisé à l'ébullition avec 20 parties d'eau et une partie d'azotate de plomb jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses, puis on distille le mélange : le nouveau corps passe avec les vapeurs d'eau, c'est un corps blanc que l'on purifie par cristallisation dans l'eau à une température voisine de l'ébullition.

Ce composé répond à la formule $C^8H^6O^2$ et sa fonction est établie par ce fait qu'il se transforme en acide téréphtalique par l'action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique.

L'aldéhyde téréphtalique se présente sous la forme de fines aiguilles, blanches, légères, fusibles à 114-115° ; elle est assez soluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau froide. Elle se combine au bisulfite de sodium et réagit vivement sur le cyanure de potassium dissous dans l'alcool ; la liqueur se colore en brun et il se dépose une masse rouge brunâtre qui paraît être un polymère de l'aldéhyde téréphtalique.

Sur la synthèse d'un nouvel isomère de la purpurine ; par M. Rosenstiehl. — Quand on traite la pseudo-purpurine (2) par l'eau bouillante, elle perd un atome d'oxygène et se transforme en purpurine hydratée et en une petite quantité du corps qui fait l'objet de ce travail. Pour séparer ce dernier, l'auteur a détruit la purpurine en solution alcaline par le permanganate de potasse ou bien il a combiné la purpurine par voie de teinture à l'oxyde de fer. On peut obtenir la réduction de la pseudo-purpurine en abandonnant à elle-même une solution alcaline de ce corps ; il se forme simultanément de la purpurine et de la matière jaune.

La purification de ce corps s'opère en traitant la solution dans l'alcool aqueux, d'abord par l'oxyde de fer, qui enlève la

---

(1) On prépare le chlorure de tollylène avec le xylène du goudron de houille.

(2) La pseudo-purpurine, $C^{14}H^8O^6$, cristallise en fines aiguilles rouge brique, se décompose par la chaleur avec production d'aiguilles de purpurine $C^{14}H^8O^5$, est presque insoluble dans l'alcool bouillant, soluble dans la benzine bouillante et donne en teinture les mêmes nuances que la purpurine. P.

purpurine, puis par l'hydrate d'aluminium, qui laisse la purpuroxanthine et se combine avec la matière colorante jaune; on l'en sépare ensuite par un acide. L'auteur la désigne sous le nom de *purpurine* ε, pour la distinguer des autres produits.

La *purpurine* ε se présente sous la forme d'une poudre légère, d'un jaune orangé; elle se sublime au-dessus de 180° et se detruit en partie. Elle est plus soluble dans l'eau que les autres matières colorantes de la garance; très-soluble dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine et le chloroforme. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en jaune orange intense. Les alcalis caustiques forment avec elle des combinaisons dont la solution aqueuse présente une couleur rouge intermédiaire entre celles de la purpurine et de la purpuroxanthine. En dissolution alcaline bouillante, elle se transforme en purpurine.

L'auteur a obtenu la purpurine ε, en traitant la purpuroxanthine à froid par une dissolution aqueuse de manganate de potasse. La réaction paraît nette et propre à produire de plus grandes quantités de ce corps. La purpurine ε peut être considérée comme obtenue par synthèse totale; en effet, on prépare la purpurine par oxydation de l'alizarine; or elle est le point de départ pour la préparation de son isomère; par réduction, elle produit la purpuro-xanthine. L'oxydation de cette dernière donne naissance, on vient de le voir, à la purpurine.

En résumé, la pseudo-purpurine perd facilement un atome d'oxygène et donne naissance à deux produits, l'un teignant en rouge, l'autre en orange, les mordants d'alumine. Les deux se transforment en solution alcaline, en *purpuro-xanthine* $C^{14}H^{8}O^{4}$. Inversement, on peut à volonté remonter, en partant de cette dernière, soit à la purpurine teignant en rouge, si l'on oxyde à chaud, soit à la purpurine teignant en orange, si l'on opère à froid.

Toutes ces matières ne se trouvent pas dans la garance; l'altérabilité de la pseudo-purpurine suffit pour expliquer leur formation (1).

---

(1) La *purpurine commerciale* extraite des racines de garance est un mélange de quatre matières colorantes bien définies, *la purpurine*, *la pseu-*

Influence de l'empoisonnement par l'agaric bulbeux sur la glycémie; par M. Oré. — Dans une première expérience, M. Oré a empoisonné un chien avec les agarics bulbeux, il a recherché après la mort de l'animal, par les moyens ordinaires, le sucre dans le sang et dans le foie, et il n'a pu constater la présence de la matière sucrée. Dans d'autres expériences, il n'a pas trouvé la moindre trace de sucre dans le sang du ventricule droit, dans le sang de la veine cave inférieure et dans le foie.

Cette absence de la matière sucrée était-elle la conséquence des troubles profonds et si rapidement mortels que l'agaric bulbeux amène dans l'organisme? Pour répondre à cette question, l'auteur, dans une autre expérience, a retiré des cavités droites du cœur d'un chien 50 grammes de sang, 12 heures après l'empoisonnement et au moment où l'on ne pouvait conserver aucun doute sur la fin prochaine de l'animal. La liqueur de Fehling produisit un précipité caractéristique, qui ne laissa aucun doute sur la présence du sucre dans le sang.

L'absence de sucre ne tient donc pas à une action destructive de l'algaric bulbeux.

Ces faits confirment les expériences de M. Cl. Bernard. « Le sucre, dit-il, ne se régénère plus dans le sang après la mort, mais il continue à s'y détruire; c'est pourquoi on n'en trouve plus, ni dans les vaisseaux, ni dans le cœur au bout d'un certain temps. »

---

do-purpurine, *l'hydrate de purpurine* et *le purpuro-xanthine*, auxquelles il faut ajouter la *purpurine* « de M. Rosenstiehl. En traitant la purpurine brute successivement par l'alcool à 85° centésimaux, par l'alcool fort bouillant, puis par la benzine bouillante, on parvient à séparer les qnatre premières matières colorantes. Les extraits de garance que l'on trouve dans le commerce sont des mélanges de purpurine et d'alizarine. La purpurine pure $C^{14}H^{8}O^{5}$ a une teinte plus rouge que l'alizarine, se sublime vers 200° sous la forme de belles barbes de plume. Elle cristallise dans l'alcool en belles aiguilles rouges, un peu orangées, est un peu plus soluble dans l'eau et l'alcool bouillants que l'alizarine. Les alcalis la dissolvent avec une coloration rouge pourpre, caractéristique; l'alizarine communique, au contraire, aux solutions alcalines une nuance presque bleue. Les sels de purpurine sont rouge foncé. P.

Sur un polymère de l'oxyde d'éthylène; par M. Wurtz. — **Dérivés de l'oxyde d'éthylène**; par M. Demolle. — L'éthylène (gaz oléfiant, hydrogène bicarboné) forme avec l'oxygène un composé remarquable $C^4H^4O^2$, découvert par M. Wurtz en 1859. On le prépare en versant peu à peu, par un tube de sûreté une solution de potasse caustique sur la monochlorhydrine du glycol. L'oxyde d'éthylène se dégage et on le condense dans un matras maintenu dans un mélange réfrigérant : c'est un liquide transparent, incolore, bouillant à 13°,5, d'une densité de 0,894.

Dans d'autres recherches publiées en 1860 (voir ce recueil, t. XXXVIII, p. 123, 3e série), M. Wurtz reconnut que l'oxyde d'éthylène pouvait s'unir aux acides et les neutraliser. Il le combina aux acides chlorhydrique et acétique, et il fit ressortir ainsi les propriétés basiques de ce corps. L'oxyde d'éthylène constitue, dit-il, une véritable base organique, un alcaloïde sans azote.

Dans une nouvelle note que M. Wurtz vient de présenter à l'Académie des sciences, il a observé que l'oxyde d'éthylène abandonné à lui-même pendant un an, dans un matras scellé, s'était transformé en une masse solide, sèche, blanche, cristalline. Ce corps fond à 56°; chauffé dans un tube, il se volatilise, quoique difficilement, avec décomposition partielle et émission de vapeurs piquantes. La partie volatilisée se prend de nouveau en une masse demi-solide. Ce corps est blanc, neutre, sans saveur marquée, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Cette substance possède la composition de l'oxyde d'éthylène. M. Wurtz la considère comme un polymère de cet oxyde.

Suivant M. Demolle, le brome, en réagissant sur l'oxyde d'éthylène ne donne pas le dérivé $C^4H^3BrO^2$. Il a traité une solution d'acide hypobromeux refroidie à 0° par l'éthylène bromé C^4H^3Br, puis il a distillé la moitié du liquide qui est formée d'éthylène bromé et de bromure d'éthylène bromé. Le liquide aqueux épuisé par l'éther a donné deux composés ; l'un bout de 89 à 91°, forme de beaux cristaux incolores et a une composition représentée par la formule $C^4H^7O^6Br$. L'autre est un liquide épais, distillant de 179 à 181°. Il est incolore, d'une

saveur sucrée, soluble dans l'alcool et l'éther. L'auteur pense que c'est la *bromhydrine bromée*, $C^4H^4Br^2O^2$.

Si l'on soumet la *bromhydrine bromée* à l'action de la potasse dissoute dans l'alcool méthylique, on obtient un produit distillant entre 89 et 92°, incolore, d'une saveur sucrée et d'une odeur de caramel. C'est l'*oxyde d'éthylène bromé*, $C^4H^3BrO^2$.

Recherches sur l'urée du sang; par M. PICARD. — L'auteur a fait connaître une méthode de dosage de l'urée dans le sang. Elle consiste à ajouter, comme le fait M. Cl. Bernard, 50 grammes de sulfate de soude à 50 grammes de sang et à porter le mélange à l'ébullition en agitant sans cesse. On rétablit ensuite le poids total du sang et du sulfate de soude (50 + 50) par une quantité convenable d'eau distillée et l'on jette le tout sur un filtre. On pèse une quantité déterminée du liquide filtré, 50 grammes, par exemple, que l'on introduit dans un ballon muni d'un entonnoir à robinet auquel on adapte un tube à dégagement; on ajoute 20 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique pur et l'on porte rapidement à l'ébullition jusqu'à ce que l'on ait chassé les gaz du ballon.

A ce moment on fait communiquer le tube à dégagement avec un appareil complexe contenant un volume suffisant d'eau de baryte destinée, d'une part, à absorber l'acide carbonique provenant de l'urée décomposée et d'autre part, à arrêter le même gaz lors de la rentrée de l'air extérieur dans l'appareil. Un tube de Liebig intermédiaire sert de témoin.

L'appareil étant disposé, on introduit dans le ballon contenant le liquide à analyser environ 20 centimètres cubes d'acide nitrique nitreux et l'on reporte rapidement à 100°, pendant 8 à 10 minutes. Le gaz acide carbonique et l'azote provenant de la décomposition de l'urée sont ainsi entraînés. Le premier est fixé par la baryte; on le dose alors en volume dans le vide en décomposant le carbonate de baryte par l'acide chlorhydrique.

Si l'on suppose que l'on obtienne dans le cas cité, après corrections, $13^{cc},125$ d'acide carbonique, chaque centimètre cube dégagé représente $0^{gr},002683$ d'urée décomposée. En multipliant ce dernier chiffre par $13^{cc},125$, on aura $0^{gr},3515$ d'urée

contenue dans 25 grammes de sang. En multipliant par 40, on aura le poids d'urée contenu dans un litre, $1^{gr},405$ pour 1,000 grammes de sang.

En opérant ainsi, le sang artériel de trois chiens a fourni pour 1,000 de $1^{gr},390$ à $1^{gr},496$ d'urée.

Dans une deuxième note, l'auteur à montré que le sang artériel et le sang veineux d'un chien robuste, extraits *en même temps*, ont donné, le premier $1^{gr},45$ d'urée pour 1,000 et le sang veineux $0^{gr},80$. Mais en abandonnant les deux sangs à l'air libre pendant 15 ou 20 minutes, on voit disparaître *entièrement* la différence qui existait entre eux. Est-ce la proportion d'urée qui subit ainsi une diminution? L'auteur tire des faits qu'il a observés la conclusion qu'il existe dans le sang artériel deux substances différentes décomposées l'une et l'autre par l'acide nitrique nitreux; l'une, éminemment destructible, disparaît à peu près complétement dans les capillaires; l'autre, au contraire, est fixe, résistante et existe dans le sang veineux en même quantité que dans le sang artériel. Mais quelles sont ces substances?

L'auteur croit que la seconde est l'urée du sang; de nouvelles expériences sont nécessaires pour résoudre cette importante question. Il importe pour cela de retirer l'urée du sang en nature.

Dégagement d'ammoniaque observé lors de la rupture de certaines barres d'acier; par M. BARRÉ. — L'auteur a constaté à plusieurs reprises qu'il se produit un dégagement d'ammoniaque à la surface d'un rail d'acier fabriqué par le procédé Siemens et qu'on vient de briser sous le mouton. Le dégagement de gaz se reconnaît de la manière la plus nette par son odeur caractéristique, le papier rouge de tournesol et le papier jaune de curcuma, appliqués sur la cassure mouillée; le premier passe au bleu et le second au brun. Des bulles de gaz sortent de la surface mouillée, pendant environ un quart d'heure. On a également observé ce dégagement de gaz en opérant sur des aciers Bessemer.

M. Daubrée rappelle à propos de ce fait intéressant les remarques de M. Frémy sur la présence de l'azote dans les aciers

et le dégagement d'ammoniaque auquel ce corps donne lieu, à chaud, au contact de la vapeur d'eau. Il rappelle également le cas de formation spontanée d'ammoniaque, à froid, signalé par M. Becquerel. On sait aussi que M. Boussingault a découvert l'azote dans tous les fers météoriques et que M. Cloez a reconnu l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate et de carbonate, dans les météorites d'Orgueil. Les bulles gazeuses qui se montrent à la surface des cassures humectées des barres d'acier contiennent sans doute, outre l'ammoniaque, un autre gaz peu soluble dans l'eau, l'azote probablement. C'est un fait à vérifier (1). P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Nous avons donné dans ce recueil plusieurs formules relatives à l'emploi de l'acide salicylique, nous croyons utile de continuer à publier celles que proposent les divers auteurs qui soumettent cette intéressante substance à des expériences thérapeutiques ou à des essais pharmacologiques ayant pour but de faciliter sa solubilité dans les véhicules usuels.

Lotion antiseptique (Dr Bosc).

Acide salycilique	8 à 10	grammes.
Borax	8	—
Eau	100	—

Potion salicylique (Dr Gueneau de Mussy).

Acide salicylique	5	grammes.
Bicarbonate de potasse	3	—
Potion gommeuse	120	—

Une cuillerée toutes les trois heures.

Potion salicylique au citrate d'ammoniaque (M. Cassan).

Acide salicylique	1	gramme.
Citrate d'ammoniaque	2	grammes.

(1) M. Regnard a observé dans une fonderie d'acier des environs de Paris l'odeur caractéristique de l'ammoniaque, en brisant plusieurs lingots. Le gaz recueilli était de l'hydrogène presque pur. P.

Sirop de sucre....................	30 grammes.
Eau..........................	120 —

Solution salicylique pour boisson (M. Cassan).

Acide salicylique................	4 grammes.
Citrate d'ammoniaque.............	2 —
Rhum.........................	30 —
Eau..........................	164 —

Une cuillerée contient environ 0^{gr},30 d'acide.

Diverses formules pour le traitement des kératites (Dr Panas).

Pommade contre la kératite.

Calomel......................	4 grammes.
Axonge ou cold-cream.............	30 —

Pommade ophthalmique.

Précipité jaune..................	1 gramme.
Cold-cream....................	10 grammes.

Collyre contre la kératite.

Laudanum de Sydenham............	1 gramme.
Glycérine pure et neutre............	4 grammes.
Eau distillée...................	30 —

Formules pour l'emploi des semences de courge contre le tænia.

Graines de courge mondées..........	40 grammes.
Lait..........................	150 —

Pilez les semences et suspendez la pâte dans le lait. (Géry.)

Pâte contre le tænia.

Graines de courge.................	40 grammes.
Huile de ricin..................	30 —
Miel commun....................	30 —

Mondez les graines, réduisez-les en pâte, puis ajoutez l'huile et le miel. Ce mélange se prend en une seule fois dans une tasse de lait. (Reimonenq.)

Pâte émulsive contre le tænia.

Semences de courge mondées	60	grammes.
Eau	200	—

Préparez au moyen des semences une émulsion dans laquelle on laissera la pâte de semences de courge finement granulée. Édulcorez avec du sirop d'écorce d'oranges amères.

(D. Desnos.)

Émulsion mixte du Dr Debout.

Semences de courge mondées	40	grammes.
Sucre	30	—
Eau	150	—
Extrait oléo-résineux de fougère mâle	4 à 8	grammes.

Mixture émulsive de courge (Dr Bellom).

Semences de courge mondées	50 à 60	grammes.
Sucre blanc pulvérisé	20 à 30	—
Eau	150	—

Aromatissez avec eau de menthe, ou de fleur d'oranger *ad libitum*.

Après avoir exposé les résultats comparatifs de ses essais sur les différents ténicides, le Dr Bellom arrive aux conclusions suivantes qui nous semblent mériter grandement d'être prises en considération.

1° Les semences de courge réussissent aussi bien que n'importe quel autre ténicide, elles ont même, nombre de fois, amené l'expulsion définitive du tænia dans des cas où tous les autres ténifuges avaient échoué.

2° Ce médicament n'offre aucune saveur désagréable, il ne provoque ni nausées, ni vomissements et occasionne rarement des coliques; ce qui le rend précieux pour la médecine des enfants.

3° La citrouille étant répandue sur tous les points du globe, on peut toujours s'en procurer la graine dans un bon état de conservation, tandis que plusieurs autres ténifuges, le kousso et la racine du grenadier en particulier, proviennent de pays éloignés et nous arrivent souvent avariés ou falsifiés.

4° La préparation du bol ou du breuvage ténifuge, à la base de semence de courge, est tellement simple que chaque malade peut l'exécuter lui-même au moment du besoin.

5° Enfin, avantage immense pour le pauvre, la graine de courge se vend à un prix très-bas, tandis que les autres remèdes, coûtent le plus souvent assez cher.

Dr Bellom.

(*Thèses de la Faculté de médecine*, 1875.)

Nouveau mode d'ingestion du kousso. — Le Dr Corre, médecin de l'hôpital maritime de Saint-Louis (Sénégal), propose un nouveau mode d'ingestion du kousso qui permet d'administrer ce remède ténifuge d'une façon aussi efficace et moins répugnante que le procédé généralement usité. Voici sa formule, dont nous lui laissons toute la responsabilité.

Traiter, par déplacement, 25 grammes de kousso pulvérisé, au moyen de 40 grammes d'huile de ricin bouillante; exprimer, émulsionner à l'aide d'un jaune d'œuf, et additionner le mélange de 40 gouttes d'éther sulfurique. On édulcore avec le sirop simple, et l'on aromatise, si on le juge opportun, avec quelques gouttes d'essence d'anis.

Le malade doit prendre ce remède à jeun, et en une seule fois. L'expulsion du tænia a lieu ordinairement après 6 ou 8 heures : on le trouve dans la 3e ou la 4e selle. J. R.

Action des carbonates terreux sur le silicate de potasse;

par M. Pélissié, pharmacien-major de 1re classe.

Le silicate de potasse est employé aujourd'hui par la plupart des chirurgiens pour obtenir des appareils inamovibles remplaçant les bandages dextrinés et plâtrés destinés à la contention des fractures. Ce produit est fourni par l'industrie, qui le prépare en dissolvant un verre spécial dans un digesteur en fer à très-haute pression. Cette solution est solidifiée par les carbonates terreux. Nous avons recherché ce qui se passe dans cette solidification.

Expérience avec le carbonate de magnésie. — Lorsqu'on mélange intimement 1 gramme de carbonate de magnésie et 10 grammes de silicate de potasse liquide des pharmacies, au

bout de quarante-huit heures environ, on obtient une masse solide, sans changement de volume, que l'eau distillée ramollit et décompose en silicate de magnésie insoluble et en carbonate de potasse soluble. La partie insoluble, traitée par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, ne paraît pas se dissoudre : on sait, en effet, que les silicates insolubles ne sont attaqués que par les acides concentrés et à l'aide de la chaleur. La partie soluble est bien du carbonate de potasse; car, traitée par un excès d'acide chlorhydrique, elle laisse dégager beaucoup de gaz acide carbonique, et ne précipite que des traces d'acide silicique au bout de vingt-quatre heures.

Pour décomposer complétement 10 grammes de silicate de potasse, il faut y mélanger 2 grammes de carbonate de magnésie. On chauffe ce mélange au bain-marie pendant deux heures : alors il se détache du fond de la capsule et s'enlève facilement. Un fragment du corps dur ainsi obtenu, placé dans un air saturé d'humidité, attire la vapeur d'eau et donne un peu de liquide alcalin autour du fragment. Pulvérisé et traité par l'eau distillée, il ne fournit que du carbonate de potasse. La décomposition du silicate de potasse est donc complète.

Nous ferons remarquer que cette décomposition s'opère aussi bien à froid. N'est-ce pas dans cette réaction qu'il faut chercher la source des silicates de magnésie naturels, qui existent si abondamment dans certains terrains? Le silicate de magnésie ainsi obtenu a, en effet, les mêmes propriétés : il est doux au toucher et insoluble dans les acides étendus.

Expériences avec le carbonate de chaux. — Le carbonate de chaux solidifie le silicate de potasse, mais ne le décompose pas. Nous avons successivement mélangé à 10 grammes de silicate de potasse, 1, 2, 3, 4 et 5 grammes de carbonate de chaux, et chaque expérience nous a donné un résultat négatif. Alors nous avons eu l'idée que la décomposition pourrait s'effectuer en ajoutant de la chaux hydratée au carbonate de chaux, faisant ainsi un corps analogue à la magnésie blanche des pharmacies, que décompose si facilement le silicate de potasse. — En effet, après quelques tâtonnements, nous sommes arrivé à l'expérience suivante, qui prouve le fait que nous avançons.

Si l'on prend 1 gramme de chaux hydratée *nouvellement pré-*

parée, 4 grammes de carbonate de chaux, 10 grammes de silicate de potasse, et qu'on fasse un mélange intime, au bout de quinze a vingt minutes, il se prend en masse. Desséché au bain-marie, il ne donne que du carbonate de potasse soluble et du silicate de chaux insoluble, avec excès du carbonate de chaux. — Il importe d'opérer avec une chaux récemment éteinte. Préparée depuis cinq jours, elle donne un résultat incomplet.

Expérience avec le carbonate de plomb. — Le carbonate de plomb neutre, préparé par double décomposition, en traitant l'acétate de plomb neutre par un excès de carbonate de soude pur, solidifie et décompose le silicate de potasse. L'expérience suivante le prouve :

Si l'on mêle 10 grammes de silicate de potasse et 5 grammes de carbonate de plomb neutre, le mélange battu se prend immédiatement en masse. On le chauffe au bain-marie pendant quelque temps pour le dessécher. La décomposition du silicate de potasse est incomplète et l'on n'obtient, en traitant par l'eau distillée, que du carbonate de potasse. — A froid, la même réaction s'accomplit au bout de vingt-quatre heures.

Ainsi, les carbonates insolubles seuls ou aidés d'une certaine quantité de leur base décomposent à froid le silicate de potasse ; cette décomposition est d'autant plus intéressante qu'à une température élevée la réaction inverse se produit. Ainsi, en fondant un mélange de 1 partie de silicate insoluble et de 4 parties de carbonate de potasse, on obtient du silicate de potasse.

Action de la lumière sur la production de l'amygdaline dans les feuilles de laurier-cerise ; par M. Léonard (1).

On sait encore fort peu de chose de l'action de la chaleur et de la lumière dans la formation des principes immédiats ; il serait intéressant, pour ne parler que des plantes médicinales,

(1) *De la terre végétale en général et de son analyse en particulier*, thèse présentée à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.

de rechercher l'action que peut avoir la lumière sur la formation en plus ou moins grande abondance des principes immédiats employés en médecine, et en particulier sur les alcaloïdes et les glucosides. Soubeyran a observé que la proportion d'acide cyanhydrique fourni par les feuilles du laurier-cerise (*Cerasus Lauro-cerasus*) varie pendant tout le cours de l'année, et qu'elle atteint son maximum dans les mois de juillet et d'août. Désireux de savoir si cette augmentation d'amygdaline pendant la belle saison était principalement due à l'action de la lumière, nous entreprîmes, l'année dernière, quelques expériences à cet égard. Nous étions très-bien situé, à l'école de Grand-Jouan, pour nous livrer à ce genre de recherches, le laurier-cerise y étant répandu à profusion. Nous choisîmes dans le champ d'étude un pied volumineux de *Cerasus Lauro-cerasus* parfaitement dégagé et bien exposé au soleil. Le 3 avril, une toile d'emballage très-épaisse et de couleur brun foncé fut tendue au-dessus d'une des branches du laurier-cerise, de façon à la préserver le plus complétement possible contre l'action directe des radiations solaires. Les choses restèrent dans cet état jusqu'au 15 octobre ; ce jour, six échantillons de feuilles du poids de 100 grammes chacun furent cueillis dans les conditions suivantes : le premier échantillon sur des rameaux d'un an bien ensoleillés; le deuxième sur la même branche, mais sur les rameaux de deux ans, ces dernières feuilles par conséquent situées à l'intérieur et recevant une lumière généralement diffusée ; le troisiéme échantillon pris sur la branche abritée contre les rayons du soleil et cueilli sur les rameaux de l'année ; le quatrième échantillon cueilli sur des rameaux de deux ans appartenant à la même branche; enfin le cinquième et le sixième échantillon cueillis sur une branche exposée au nord, le cinquième venant de rameaux d'un an et le sixième de rameaux de deux ans. Les échantillons furent incisés aussi uniformément que possible, et chacun d'eux introduit dans une cornue respective de deux à trois litres de capacité; chaque cornue reçut en outre 400 grammes d'eau, puis on procéda à la distillation à feu modéré jusqu'à obtention de 150 grammes de produit distillé. On voit que le procédé suivi pour obtenir cette eau distillée n'est autre que celui indiqué par le Codex. Il ne

restait plus qu'à doser l'acide cyanhydrique fourni par le dédoublement de l'amygdaline sous l'action de l'émulsine.

Voici les résultats indiqués par le dosage d'après le procédé de Buignet : les n°s 2 et 4 offrent un titre qui se confond sensiblement.

Il est de	....	0,084
Le n° 6 donne	....	0,052
Le n° 1 —	....	0,09
Le n° 3 —	....	0,075
Le n° 5 —	....	0,04

Si l'on compare les chiffres fournis par les n°s 5 et 6, on voit que l'avantage est aux feuilles de deux ans, qui reçoivent cependant un peu moins de lumière que les feuilles d'un an, exposées au nord comme elles; les n°s 3 et 4 conduisent au même résultat; l'avantage est aux feuilles de deux ans; les n°s 1 et 3, comparés entre eux, indiquent d'une façon très-manifeste que la lumière directe augmente la production de l'amygdaline; quant aux n°s 1 et 2, on ne saurait les comparer entre eux, en raison de la grande différence dans la quantité de lumière reçue par chacun.

Sur un compte-gouttes-filtre; par M. Léard, pharmacien à Paris (1).

Le compte-gouttes que j'ai l'honneur de présenter à la Société de pharmacie se compose d'un flacon cylindrique A de 30 centimètres cubes environ auquel est adapté un petit appareil en caoutchouc B ayant à peu près la forme d'une olive; l'extrémité supérieure porte un petit tube en verre CD très-fin, renflé en C et contenant un peu de coton (fig. 1).

Pour se servir de cet instrument, on n'a qu'à le renverser et à presser légèrement entre les doigts le caoutchouc B ; selon l'intensité de la compression, le liquide renfermé en A est filtré d'abord par son passage à travers le coton C, puis s'écoule goutte à goutte ou bien en formant un petit jet (fig. 2).

On peut se servir de cet instrument pour renfermer des collyres, certains médicaments comme la liqueur de Fowler, le lau-

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

danum que les malades doivent prendre par gouttes, et enfin

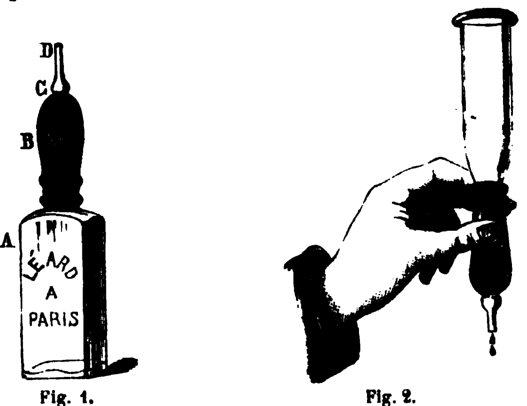


Fig. 1. Fig. 2.

les solutions des sels d'alcaloïdes destinées aux injections hypodermiques et qui seront ainsi débarrassées des impuretés qui pourraient les souiller au moment même où le médecin veut s'en servir.

Dans ce cas, on recueille la solution dans un récipient cylindrique en verre qui surmonte l'appareil, et l'on remplit ensuite la seringue de Pravaz.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 7 FÉVRIER 1877.

Présidence de M. Marais.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté : à l'occasion du procès-verbal, M. Fr. Wurtz dit qu'il a retiré de notables quantités de strychnine de l'écorce de Hoang-Nau.

La correspondance manuscrite comprend : un numéro du Journal de pharmacie et de chimie, deux numéros du Journal de pharmacie d'Anvers, deux numéros de l'Union pharmaceutique, deux numéros du *Zeitschrifft des allgemeinen Oesterreichen Apotheker Vereines*, deux numéros du Moniteur de thérapeutique, trois numéros de la *Revista de Pharmacia do Porto*, un numéro du Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux, trois numéros du *Pharmaceutical Journa.*

and transactions, un numéro des *Archiv der Pharmacie Zeitschrifft des deutschen Apotheker Vereins*, deux numéros de la *Revista Farmaceutica*, organe de la Société argentine, un numéro de l'Art dentaire, un numéro du journal la Pharmacie de Lyon, un numéro du Panthéon de l'Industrie, quatre numéros du journal le Vinicole, un numéro de la Revue de la semaine.

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de M. Cazeneuve contenant des observations sur le mode de préparation du bisulfite de soude et sur celui de la caféine qu'il conseille d'obtenir par le procédé général décrit dans sa thèse. A sa lettre est joint un bel échantillon de caféine ainsi obtenue.

MM. Cazeneuve et Caillol adressent également à la Société la description détaillée d'un digesteur à déplacement continu pour l'extraction des principes immédiats en chimie organique (1).

Une lettre de M. Carles, de Bordeaux, sur la préparation du sirop de chloral (1).

Deux lettres de M. Husson, de Toul, la première relative à l'innocuité de la fuchsine et la deuxième à un moyen de reconnaître dans les vins la présence de matières colorantes étrangères. M. Husson ajoute au vin de l'alun, puis de l'acétate neutre de plomb. Le précipité de sulfate de plomb entraînerait la matière colorante du vin en laissant en solution les matières étrangères. M. Coulier rappelle les expériences sur la fuchsine de M. Feltz et les recherches de MM. Clouet et Bergeron. Au sujet de la deuxième note de M. Husson, M. Vidau fait observer que le sulfate de plomb peut précipiter également la matière colorante étrangère au vin.

M. Stanislas Martin présente à la Société des galles provenant d'un chêne du Brésil.

M. P. Vigier communique au nom de M. Plauchud, de Forcalquier, membre correspondant, une note sur le mode de formation des eaux minérales sulfureuses naturelles. M. Plauchud assure que ce sont les matières vivantes et organisées qui réduisent les sulfates et les transforment en sulfures. (V. p. 180.)

M. Lefort pense que les matières non vivantes peuvent par-

(1) Ce travail sera publié prochainement dans le *Journal de pharmacie et de chimie*.

faitement réduire les sulfates et il cite à l'appui de son opinion ce qui se passe dans les bouteilles d'eaux minérales contenant des débris de matières organiques.

M. Baudrimont dit que la décomposition de la teinture de tournesol et sa décoloration ne nécessitent pas la présence de matières vivantes.

M. Vigier, tout en reconnaissant que les observations de MM. Lefort et Baudrimont sont judicieuses, est d'avis que rien ne prouve que dans ces cas-là ce ne sont pas des spores qui s'emparent de l'oxygène. C'est un fait à éclaircir. Il peut se faire aussi qu'il y ait plusieurs modes de formation des eaux sulfureuses comme il y a plusieurs modes d'acétification, par exemple.

M. Plauchud s'occupe d'un travail d'ensemble sur ce sujet. — Sur le conseil de M. Vigier, M. Plauchud a pu décomposer le sulfate de soude au moyen des conferves. Il prépare pour l'Exposition de 1878 un appareil composé d'un récipient supérieur contenant une solution titrée de sulfate de chaux ou de soude muni d'un long tube plongeant au fond d'un bassin d'égale capacité et renfermant des sulfuraires en plein développement. Le couvercle de ce second vase est traversé par un tube de déversement par lequel s'écoule l'eau sulfureuse. Cette expérience sera aussi décisive qu'intéressante.

M. Tanret, pharmacien à Troyes et membre correspondant de la Société, assiste à la séance et communique un procédé de recherche de l'orseille dans le sirop de groseilles dont la couleur naturelle a été rehaussée par cette substance tinctoriale.

M. Lefort sait que les mûres et les merises servent très-souvent à fabriquer un sirop vendu comme sirop de groseilles et qui n'en renferme aucune trace.

M. Poggiale rend compte des travaux présentés à l'Académie des sciences. Il signale particulièrement un travail de M. Berthelot, intitulé : L'ozone se combine-t-il avec l'azote libre en présence des alcalis, pour former des composés nitreux et des nitrates? une note de M. Wurtz sur quelques dérivés du dialdol et des recherches de MM. Müntz, Aubin et Bouchardat sur les propriétés optiques de la mannite.

M. A. Petit communique à la Société le résultat de ses re-

cherches sur la conicine et ses sels. La conicine bouillant à 170° et d'une densité de 0,846, a un pouvoir rotatoire de + 10°,63 pour les rayons jaunes à la température de 15°. L'alcool diminue notablement le pouvoir rotatoire; l'huile, l'éther, la benzine sont sans action. En solution aqueuse, les sels de conicine ont un pouvoir rotatoire beaucoup plus faible qu'en solution alcoolique. L'examen du bromhydrate et du chlorhydrate de conicine lui a prouvé que ces sels étaient anhydres, ainsi que M. Mourrut l'avait constaté pour le bromhydrate.

M. Bourgoin croit qu'il serait utile de faire l'analyse organique de la conicine qui a servi aux expériences. M. Petit partage d'autant plus cet avis que les analyses faites jusqu'à présent ne s'accordent pas entièrement avec l'équivalent de la conicine, mais la pureté du produit est établie : 1° par la constance du point d'ébullition; 2° par le dosage alcalimétrique, le poids de chlorhydrate obtenu et le dosage en chlore de ce chlorhydrate qui lui ont donné des résultats absolument théoriques.

La Société passe ensuite à la discussion des formules présentées par la commission des remèdes nouveaux (1).

La séance est levée à quatre heures et demie.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Épuration des eaux par le sol. — Enquête sur l'épuration et l'utilisation des eaux d'égout (2). (Extrait.)

La ville de Paris vient de livrer à la publicité les divers documents fournis par l'enquête qu'elle a ouverte concernant l'épuration et l'utilisation des eaux d'égout.

Parmi ces pièces, il en est un certain nombre que nous serions heureux de mettre sous les yeux de nos lecteurs; elles pour-

---

(1) Le rapport de la commission des remèdes nouveaux sera publié dans ce recueil dès que la discussion sera terminée et que la Société aura adopté les modifications proposées.

(2) Gauthier-Villars, quai des Augustins, 55.

raient être utilement consultées par les membres des commissions et des conseils d'hygiène comme par toutes les personnes qui, à un titre quelconque, se préoccupent des moyens de conserver pures de toute altération les eaux naturelles destinées à la boisson et aux usages domestiques des populations.

L'infection des cours d'eau par les immondices et résidus de toute nature qu'ils sont assujettis à recevoir, particulièrement dans les villes populeuses et manufacturières, constitue une des questions les plus importantes qui s'imposent aujourd'hui à la sollicitude des hygiénistes et des administrations municipales; question pressante qui doit être résolue à bref délai dans l'intérêt de la salubrité comme dans celui des usines et de l'agriculture.

Ce n'est pas seulement à la capitale que doit profiter la solution poursuivie par la ville de Paris; toutes les villes, quelle que soit leur importance, pourront puiser dans cette enquête beaucoup de renseignements applicables à leur situation, car il n'est pas un de ces documents qui ne porte avec lui son enseignement et son utilité.

Nous regrettons particulièrement de ne pouvoir faire connaître en détail un rapport fort intéressant dû à notre collaborateur, M. Boudet, sur l'altération des eaux de la Seine par leur mélange avec celles des égouts de Paris.

Limité par l'étendue et la spécialité de notre journal, nous nous bornerons à donner ci-après un extrait du rapport de M. Schlœsing concernant l'épuration des eaux d'égout par le sol, sous l'influence des agents naturels qui concourent à cette épuration, mode d'action sur lequel on n'a eu jusqu'à ce jour que des données erronées ou incomplètes.

Le sol est incontestablement l'épurateur le plus parfait des eaux chargées de matières organiques. Cette propriété est enseignée par les faits naturels : les eaux de sources, le plus souvent si pures et si limpides, ne proviennent-elles pas d'eaux superficielles souillées par des matières végétales et animales? Ces eaux ont donc été purifiées par leur trajet dans l'intérieur du sol; mais on n'est pas encore d'accord, au moins en France, sur les conditions dans lesquelles cette admirable propriété de la terre doit être exploitée.

Comment se fait l'épuration par le sol.

Lorsque des eaux impures, celles des égouts, par exemple, sont versées sur un sol meuble, les matières insolubles sont d'abord arrêtées par la surface comme par un filtre : quelques particules, assez ténues pour franchir ce premier obstacle, sont bientôt fixées un peu plus bas. Tel est le premier effet produit; c'est un simple filtrage mécanique. L'eau, débarrassée des matières insolubles, descend plus avant; le sol s'en imbibe; chaque particule de terre s'enveloppe d'une couche liquide extrêmement mince; ainsi divisée, l'eau présente à l'air confiné dans le sol une surface énorme: alors s'opère le second effet de l'irrigation, la combustion de la matière organique dissoute dans l'eau d'égout. On dit que le feu purifie tout; et, en effet, il n'y a pas de matière organique si impure, si malsaine, que le feu ne transforme, avec le concours de l'oxygène de l'air, en acide carbonique, eau et azote, composés minéraux absolument inoffensifs. Eh bien ! dans l'intérieur du sol, se passe un phénomène de même ordre, non plus violent et visible comme le feu, mais lent, sans aucun signe extérieur; ce n'en est pas moins une combustion qui réduit toute impureté organique en acide carbonique, eau et azote; il lui arrive même d'être plus parfaite que la combustion vive, et d'oxyder, de brûler l'azote, ce que le feu ne sait pas faire. L'azote est, en effet, beaucoup moins combustible que le carbone et l'hydrogène, c'est-à-dire qu'il se combine beaucoup plus difficilement que ces corps avec l'oxygène; c'est pourquoi la transformation de l'azote organique en acide nitrique est le signe d'une parfaite combustion dans le sol. Quant aux matières insolubles retenues à la surface, elles n'échappent pas davantage à la combustion lente, surtout quand un labour les a incorporées dans le sol. Tout ce qui en reste est un sable extrêmement fin qui comptera désormais parmi les éléments minéraux de la terre.

Le sol n'agit pas seulement en divisant l'eau et multipliant ses contacts avec l'oxygène. Selon toute apparence, il possède une vertu propre qu'il doit à l'*humus* ou *terreau*, en d'autres termes à ces résidus de l'oxydation des matières végétales dont

aucune terre n'est entièrement dépourvue. Cette vertu est mise en évidence par une expérience très-simple : qu'on arrose d'une dissolution très-étendue d'ammoniaque un mélange de sable calciné et de craie placé dans un tube large et bien aéré ; au bout de plusieurs semaines, pas une trace d'ammoniaque n'aura été brûlée et convertie en nitrate. Mais, si le sable et la craie sont mêlés avec un peu de terreau de jardinier, la nitrification de l'ammoniaque s'effectuera en quelques jours. Tout dernièrement, M. Boussingault a publié des expériences déjà anciennes sur la nitrification ; l'azote du sang, de la chair, des chiffons de laine, de la paille, des tourteaux, n'a pas été nitrifié quand ces matières étaient divisées dans du sable ou de la craie, mais il l'a été quand le sable et la craie ont été remplacés par la terre végétale. Il paraît bien, d'après ces expériences, qu'il y a dans le terreau une propriété d'exciter la combustion de certaines substances, notamment de l'ammoniaque. Cette propriété est probablement liée avec celle de l'absorption des matières solubles, si nettement démontrée par les belles expériences de MM. Huntable, Thompson et Way, et en vertu de laquelle la terre végétale fixe sur ses particules, dans une certaine mesure, les composés organiques ou minéraux solubles. On peut présumer que les composés organiques, après leur fixation sur le terreau, participent à la combustion lente, sont allumés en quelque sorte, ou *entraînés* par lui, selon l'expression familière aux chimistes. Quoi qu'il en soit, le fait existe ; il y a, dans la terre végétale, quelque chose qui accélère la combustion des substances organiques : ce qui permet de comprendre les différences d'action qu'on a remarquées dans les divers sols. Ceux qui sont argileux, généralement riches en terreau, parce que l'argile conserve la matière humique, épurent mieux que les sols sableux ; mais l'air, agent indispensable de la combustion, s'y renouvelle plus lentement. Les sols sableux sont d'ordinaire assez pauvres en terreau ; mais la circulation de l'air y atteint sa plus grande activité. Ainsi, les deux types extrêmes ont chacun leur avantage et leur inconvénient, dont on ne connaît pas encore la mesure, et que partagent, à des degrés divers, tous les sols de composition intermédiaire.

Dans les documents sur l'irrigation par les eaux d'égout, on associe souvent le sol et les plantes comme agents épurateurs. Il y a là sans doute une confusion : le sol nu, sans végétation, suffit pour une purification parfaite; s'il lui fallait le concours des plantes, comment se ferait l'épuration pendant l'hiver, ou pendant l'été entre deux cultures consécutives? L'expression « épuration par les plantes » emporte l'idée qu'elles absorbent, pour vivre, une partie des impuretés organiques des eaux. Or rien n'autorise une hypothèse semblable. Il est parfaitement établi que les plantes vivent de composés minéraux : acide carbonique, eau, ammoniaque, acide nitrique, phosphates, etc. Elles organisent la matière minérale. Quant aux substances organiques contenues dans les eaux, elles sont généralement très-peu diffusibles à travers les membranes qui revêtent les organes d'absorption des racines, et il est rationnel de penser que leur rôle, comme aliments directs, est très-réduit. Les plantes ne les absorbent pas en quantité notable; elles concourent cependant à l'épuration, mais d'une autre manière; par l'évaporation, elles dépensent une partie de l'eau versée sur le sol, et servent ainsi à l'évacuation des liquides. Elles laissent dans le sol et à sa surface des restes de leur végétation qui serviront à entretenir, à augmenter la provision de terreau. Elles consomment enfin une partie de l'ammoniaque ou de l'acide nitrique qui en dérive, et en déchargent d'autant les eaux épurées. Il est presque superflu de faire observer que la culture est ici envisagée exclusivement au point de vue de l'épuration : il ne s'agit pas encore de l'utilisation des eaux d'égout.

Quelles sont les conditions à remplir pour obtenir une bonne épuration?

Pour discerner ces conditions, il suffit de considérer le mécanisme de l'épuration : on y voit deux mouvements, celui de l'eau, celui de l'air. Le mouvement de l'eau se décompose en trois temps : la distribution des eaux impures à la surface, la filtration à travers le sol épurateur, l'évacuation des eaux épurées, c'est-à-dire l'arrivée, le travail, le départ. Le mouvement de l'air consiste en échanges entre le sol et l'atmosphère ayant

pour effet de renouveler constamment la provision d'oxygène dans le sol à mesure qu'elle est consommée par la combustion des impuretés de l'eau.

Il y a des dépendances évidentes entre ces divers mouvements et le pouvoir épurateur du sol : l'aération et la circulation de l'eau sont comme des pourvoyeurs de l'épuration, lui apportant, l'un le gaz comburant, l'autre la matière combustible, dans les proportions voulues. Or le pouvoir épurateur du sol, ou, en d'autres termes, la quantité d'impuretés qu'il peut brûler dans un temps donné, lui appartient en propre; on ne le change pas; on le prend tel qu'il est. Mais il est possible de le mesurer, et, par conséquent, de régler l'apport des impuretés qu'il doit consumer, comme on règle l'apport du bois dans un foyer, quand on sait combien celui-ci en peut brûler. Sans être maître de l'aération, on peut beaucoup sur elle : on la favorise en ameublissant le sol par des labours profonds ; on l'excite par le drainage; on peut lui nuire aussi par l'excès de l'irrigation. Quant à sa mesure, on ne la connaît pas; on n'a aucune idée des quantités d'air qui circulent entre la terre et l'atmosphère. Enfin, les mouvements de l'eau sont entièrement à la disposition de l'homme : il en règle la distribution, et même l'évacuation, avec une complète liberté.

On voit, d'après ces courtes observations, que les conditions de bonne épuration dont l'homme peut disposer se rapportent à l'aération du sol et aux mouvements des eaux.

Aération.

Lorsque le sol a reçu les préparations mécaniques destinées à faciliter la circulation de l'air, on n'a plus d'action sur l'aération, si ce n'est par les apports d'eau. Les conditions qui la concernent rentrent donc parmi celles qui doivent régler les mouvements de l'eau.

Distribution et filtration de l'eau.

L'épuration est un phénomène de combustion lente, continue; la circulation de l'air est un fait mécanique, également

continu. La perfection, dans les mouvements de l'eau, consisterait donc à les rendre continus à leur tour. Mais cela n'est pas possible; l'irrigation est nécessairement intermittente; la filtration et l'évacuation le deviennent après elle. Cette intermittence, quand elle est convenablement réglée, ne nuit pas à la continuité de l'opération principale; mais il est évident que les variations de la distribution dans le temps et dans la quantité doivent être comprises entre certaines limites, en dehors desquelles l'épuration est compromise.

Il faut bien fixer les idées sur ce point et, pour cela, étudier de plus près le mouvement de l'eau dans un sol filtrant.

Un grand tube vertical de 10 centimètres de large, par exemple, sur 1 mètre de long, est rempli de terre meuble : on y verse de l'eau, de manière à mouiller plus qu'il ne faut toute la terre, et on laisse bien égoutter. Puis on verse de nouveau dans le tube une petite quantité d'eau. Que devient-elle? Va-t-elle parcourir toute la longueur du tube, cherchant à se loger quelque part, trouvant toutes les places prises, et finissant par s'couler par le bout opposé? Non; elle prendra simplement la place d'un volume d'eau égal logé dans le haut du tube; celui-ci va descendre et déloger à son tour un égal volume qu demeurait au-dessous de lui, et ainsi de suite. C'est ce qu'on appelle en chimie un déplacement. On en aura une image fidèle en supposant qu'un tube est exactement rempli de disques égaux et qu'on en veut introduire un nonveau par un bout; il faut repousser tous les disques d'une quantité égale à l'épaisseur de l'un d'eux, ce qui fait sortir du tube le disque placé à l'autre extrémité. Ainsi procède la filtration de l'eau dans l'irrigation intermittente. L'eau d'un arrosage déplace celle du précédent, et l'on peut concevoir l'intérieur du sol épurateur comme divisé en couches horizontales dont chacune est occupée par l'eau d'un arrosage antérieur. Assurément les choses ne se passent pas en pratique avec la précision d'une expérience de laboratoire; ainsi, l'eau versée dans une rigole rayonne en divers sens comme autour d'un axe et ne s'enfonce pas partout verticalement; mais la répétition des mêmes manœuvres emporte la répétition des mêmes effets; l'eau prend les mêmes chemins, et le déplacement régulier doit se produire

plus exactement qu'on ne serait tenté de le croire à première vue. Ainsi, l'eau versée par intermittence à la surface d'un sol filtrant s'y enfonce méthodiquement, par relais successifs, et c'est pendant qu'elle en parcourt l'épaisseur que s'opère la combustion de ses impuretés. Or, cette combustion, on l'a déjà dit, n'est pas instantanée; elle est, au contraire, lente et continue; voici donc deux intervalles de temps qui commencent ensemble : le temps employé par l'eau à faire son trajet, le temps employé par le sol à faire l'épuration de cette eau. N'est-il pas évident que si le temps du trajet de l'eau est plus court que celui de l'épuration, l'eau sortira du sol sans être entièrement épurée, et que, au contraire, si le temps du trajet égale ou dépasse le temps réclamé par l'épuration, la combustion des impuretés sera complète et l'eau parfaitement épurée?

On voit clairement apparaître la condition essentielle que doit remplir la distribution de l'eau pour que l'épuration soit complète; il faut qu'elle soit réglée de telle sorte que l'eau demeure toujours dans l'intérieur du sol, au moins le temps voulu pour une complète épuration. Or, quand on connaît ce temps (et l'on verra bientôt comment on arrive à le déterminer par l'expérience directe), la réglementation de la distribution est indiquée par un calcul fort simple dont voici un exemple :

On a reconnu, par expérience, qu'un sol caillouteux, comme celui de Gennevilliers, retient, après avoir été saturé d'eau et bien égoutté, 150 litres d'eau par mètre cube;

On admet que le sol filtrant a 2 mètres de profondeur; après avoir parcouru cette épaisseur de sol, l'eau est évacuée;

On sait, d'autre part, que le temps nécessaire pour une épuration complète dans le sol en question est de vingt jours.

Sur ces données, on va raisonner de la manière suivante :

Si 1 mètre cube de terre retient 150 litres d'eau,

2 mètres cubes en retiennent 300 litres;

Donc, dans notre terrain, à chaque mètre superficiel correspond un volume d'eau, suspendu dans l'intérieur du sol, de 300 litres.

L'eau doit mettre au moins vingt jours pour descendre de la surface à une profondeur de 2 mètres; mais le volume d'eau

descendu dans ces conditions est justement de 300 litres.

Donc. le maximum de la distribution d'eau est de 300 litres en vingt jours pour 1 mètre superficiel,

Ou 150 litres tous les dix jours,

Ou 105 litres toutes les semaines,

Ou 75 litres tous les cinq jours,

Ou 30 litres tous les deux jours.

Ou 15 litres chaque jour.

Il faudrait bien se garder de donner en une fois, tous les vingt jours, 300 litres par mètre superficiel, ou même 150 litres tous les dix jours; le déplacement méthodique des eaux dans le sol se fait mal quand il est trop brusque, et si l'on opérait par grandes quantités données à des intervalles de temps éloignés, une partie de l'eau impure descendrait tout droit jusqu'au bas du filtre et s'échapperait sans être épurée. Plus les arrosages sont fréquents et, par suite, faits sous de petites doses, mieux s'opère la descente régulière de l'eau, par déplacement, dans toute l'épaisseur du filtre. C'est pourquoi M. Frankland a recommandé des arrosages journaliers; sans aller jusqu'à ce degré de régularité difficilement conciliable avec la culture du sol, on doit néanmoins s'astreindre à ne jamais compromettre l'épuration par un arrosage trop abondant. On peut laisser chômer le pouvoir épurateur du sol en suspendant ou diminuant les arrosages dans l'intérêt des cultures; mais il ne faut jamais essayer de réparer le temps perdu en donnant au sol plus qu'il ne peut épurer.

Il est d'ailleurs impossible de fixer d'une manière générale par des chiffres constants la dose des arrosages, ou l'intervalle de temps entre chacun d'eux; il y a trop de variabilité dans les éléments qui déterminent ces chiffres, c'est-à-dire dans le pouvoir épurateur du sol, dans son épaisseur, dans la quantité d'eau qu'il retient par capillarité. Dans chaque cas particulier, il faut faire un calcul semblable à celui dont on vient de présenter un exemple, et fondé sur des données expérimentales propres au terrain. A. B.

(La fin au prochain numéro.)

Nouvelles recherches physiologiques sur la fuchsine pure ;
par MM. G. Bergeron et J. Clouet.

Depuis qu'il a été constaté que la fuchsine était employée sur une grande échelle pour colorer les vins, plusieurs médecins se sont préoccupés de l'action de cette matière aussi bien sur l'homme que sur les animaux : MM. Feltz et Ritter, entre autres, ont annoncé que la fuchsine non arsenicale introduite dans l'estomac et dans le sang y produisait des symptômes délétères, parmi lesquels ils ont signalé des nausées, des vomissements, le prurit de la bouche (ptyalisme), des diarrhées, embarras gastriques, lourdeurs de tête, etc.

MM. Bergeron et Clouet, qui avaient fait autrefois des observations tendant à montrer l'innocuité de la fuchsine, ont refait récemment de nouvelles expériences qui ont absolument confirmé les anciennes.

Ainsi, l'un des auteurs s'est soumis personnellement à l'observation en s'administrant pendant seize jours 50 centigrammes de fuchsine pure, et il n'en a pas ressenti le moindre trouble digestif. D'autre part, les urines, examinées chaque jour, n'ont jamais présenté d'albumine.

Deux adultes ont reçu, soit à jeun, soit quelque temps après le repas, de la fuchsine, et jamais ils n'ont éprouvé de sensation de brûlure ou de démangeaison; les oreilles ne se sont pas colorées et les gencives ne se sont pas tuméfiées; et bien que cette expérience se soit prolongée pendant neuf mois, on n'a pas remarqué de selles diarrhéiques, ni de coliques dans le courant des observations, enfin les urines n'ont pas été albumineuses.

40 centigrammes de fuchsine pure divisée en pilules de 0gr,05 ont été donnés à quinze minutes d'intervalle à une grenouille laissée à jeun : au bout de deux jours, l'animal rend une masse stercorale volumineuse contenant une grande partie de la matière colorante, mais il ne paraît nullement malade.

On a introduit 1 gramme de fuchsine en poudre sous la peau de la cuisse d'un lapin, avec le soin de la faire absorber

directement, sans introduire le produit dans la circulation veineuse, ce qui aurait exigé l'emploi d'un dissolvant à redouter. Les bords des muscles réunis à la peau recousue, l'animal n'éprouva pas de malaise, mangea chaque jour la nourriture qu'on lui donna et, pendant huit jours, ses urines furent colorées en rouge, ainsi que ses excréments.

Deux chiens ont reçu chaque jour, pendant sept semaines, 50 centigrammes de fuchsine et n'ont jamais accusé la présence de l'albumine.

Non-seulement MM. Bergeron et Clouet n'ont jamais vu la fuchsine altérer les reins et produire l'albuminurie, mais ils ont encore reconnu que dans certains cas d'albuminurie, l'emploi d'une petite quantité de chlorhydrate de rosaniline pouvait faire disparaître l'albumine.

MM. Feltz et Ritter attribuant les propriétés délétères de la fuchsine à la présence de l'arsenic, MM. Bergeron et Clouet ont administré de la fuchsine arsenicale à la dose de $0^{gr},40$ continuée pendant plusieurs jours, et ils n'ont pas pu retrouver d'albumine dans l'urine. Une observation leur fait même supposer que l'albumine peut disparaître par suite de l'administration de la fuchsine pure.

Voici, du reste, une observation empruntée à la clinique de M. le D[r] Périquet, de Beuxeville (Eure), qui semble mettre hors de doute que non-seulement la fuchsine est inoffensive quand elle est pure, mais qu'en outre elle agit bien comme agent thérapeutique.

Chez une jeune fille de neuf ans, on constate l'existence d'une maladie de Bright, avec anasarque, tantôt généralisée, tantôt limitée à la face, ainsi que la présence de l'albumine en très-forte quantité. Quelques gouttes d'acide azotique faisaient prendre le liquide en gelée, et le dosage de l'albumine permit d'en fixer la proportion au chiffre énorme de 20 grammes par litre. Des traitements divers avaient été institués sans résultat : le régime lacté, le chlorure de sodium, le fer, la digitale, le quinquina, l'arsenic, etc. On administra alors à la petite malade $0^{gr},10$ de fuchsine pure par jour et en deux fois, puis, au bout de sept jours, voyant que la proportion d'albumine avait diminué de 4 grammes par litre, on porta la dose du médica-

ment à $0^{gr},20$, que l'on continua pendant dix jours. On n'avait plus que 14 grammes d'albumine par litre. On donne $0^{gr},30$ pendant dix autres jours, et l'amélioration continue. On fait prendre $0^{gr},40$ de fuchsine, l'albumine disparaît de plus en plus; *mais la quantité de celle-ci augmente aussitôt, dès qu'on interrompt le traitement.*

MM. Bergeron et Clouet considèrent donc que la fuchsine, administrée à des individus atteints de la maladie de Bright, *peut*, dans certains cas, faire cesser les accidents, ou tout au moins en atténuer considérablement la gravité.

Ils tirent également de leurs expériences la conclusion que cette matière colorante pure est inoffensive, car si elle était aussi dangereuse qu'on l'a dit, les ouvriers qui la fabriquent devraient présenter des accidents; or il n'en est rien, ou du moins s'ils en sont incommodés, cela tient à toutes autres causes.

Ajoutons, en terminant, que M. le Dr Louis Hirt et M. C. Husson considèrent, comme MM. Bergeron et Clouet, que la fuchsine n'est dangereuse dans son application qu'à cause de l'arsenic qu'elle peut contenir.

J. L.

Extrait d'un rapport fait au conseil de salubrité de la Seine sur le celluloïd; par M. Lamy.

Le celluloïd est une nouvelle matière, découverte il y a trois ans en Amérique, et dont la fabrication paraît appelée à devenir une industrie importante, grâce aux propriétés particulières de ce produit et aux nombreuses applications dont il est susceptible.

Cette nouvelle matière est solide, dure, élastique, translucide comme de la corne ou de l'ambre. Mélangée à diverses couleurs, elle prend l'aspect de l'ivoire, de l'écaille, du corail, du jais, etc., et peut être convertie par moulage en tous les articles variés auxquels ces substances sont employées.

Fabriqué couramment en Amérique depuis quinze mois environ, le celluloïd doit être produit et exploité à Stains, par

une compagnie française dont un ingénieur, M. Castels, est l'administrateur délégué.

Voici comment on prépare le celluloïd :

Sur une feuille de papier, qui se déroule d'une manière continue, tombe un jet liquide composé de 5 parties d'acide sulfurique et de 2 d'acide nitrique, lequel transforme la cellulose du papier en une sorte de pyroxyline. Celle-ci est pressée pour enlever l'excès d'acide, puis lavée à grande eau jusqu'à disparition complète de toute trace de ces acides.

La pâte lavée, égouttée, séchée en partie dans une essoreuse, est broyée dans un moulin, puis mélangée avec du camphre. Le tout est repassé sous les meules, comprimé fortement et séché sous une presse hydraulique entre des feuilles de papier joseph, coupé, broyé, laminé et enfin comprimé de nouveau dans des appareils spéciaux convenablement chauffés, d'où le celluloïd sort sous forme de plaques ou de baguettes translucides et élastiques, constituant la matière première pour toutes les applications qui peuvent en être faites.

La fabrication s'opérera dans quatre ateliers complétement séparés les uns des autres par de fortes cloisons en brique. Dans l'atelier de transformation chimique du papier, une cheminée de ventilation, avec un ventilateur mû mécaniquement, servira à enlever les vapeurs acides dégagées durant l'opération, une hotte recouvrira toute la partie de cet atelier où le papier sera soumis à l'action des acides.

Un atelier spécial pour le séchage du papier buvard qui a servi à éponger la pâte du celluloïd sera construit complétement isolé de tous les autres bâtiments, pour éviter toute chance d'incendie. Enfin, certaines variétés de celluloïd nécessitant un dernier séchage à l'étuve, une construction également isolée servira pour cette opération.

Le celluloïd n'étant, en définitive, qu'un mélange de camphre et de pyroxyline plus ou moins pure, M. Lamy a dû se préoccuper de son degré d'inflammabilité et des dangers qui peuvent être la conséquence d'une explosion. Il résulte des essais auxquels il a soumis la substance, qu'elle ne prend feu qu'assez difficilement au contact d'une allumette enflammée ; que de petits fragments même ne peuvent s'enflammer lorsque l'allumette

n'a que quelques points en ignition; que chauffée graduellement, elle perd sa translucidité vers 135°, puis se décompose subitement, sans inflammation, vers 140°, en donnant naissance à une fumée rougeâtre composée de produits dérivés du camphre et du papier nitré.

Il n'y a donc pas lieu de redouter que, dans les préparations décrites plus haut, le celluloïd puisse s'enflammer ou même se décomposer spontanément.

La première partie du travail seule peut être insalubre, en donnant lieu à un dégagement de vapeurs nitriques et à un écoulement d'eaux plus ou moins acides, de façon que, l'exploitation peut être comprise dans la 2e classe des établissements industriels, en l'assimilant par exemple à la fabrication de la nitrobenzine. P.

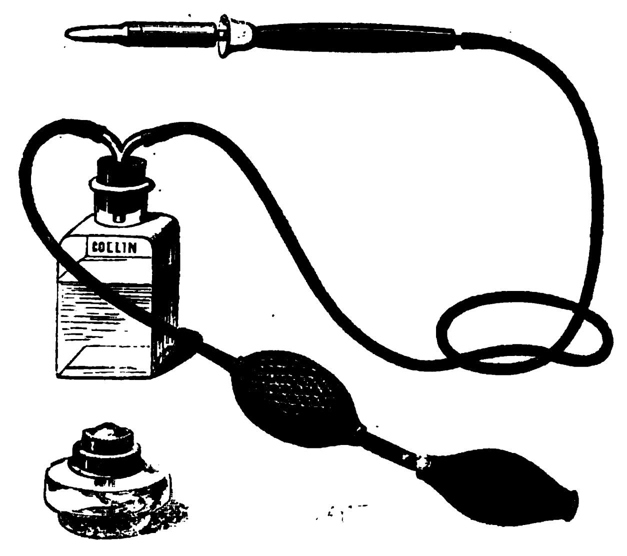
VARIÉTÉS.

Le thermo-cautère; par le docteur Paquelin (1). — Le thermo-cautère de M. Paquelin se compose de trois parties principales : 1° un foyer de combustion; 2° un récipient à hydrocarbure volatil; 3° une soufflerie. (Voir la figure.)

Le foyer de combustion constitue le cautère proprement dit. Il consiste essentiellement en une chambre de platine à grande surface sous un petit volume. Cette chambre, qui par sa face externe est la partie cautérisante de l'instrument, peut, en affectant les formes les plus variées, se plier à tous les besoins de la chirurgie. Deux tubes concentriques y sont annexés : l'un interne, qui plonge dans son intérieur et est destiné à l'apport du mélange gazeux; l'autre externe, qui est soudé à son pourtour par une de ses extrémités et sert de voie de dégagement aux produits de la combustion à l'aide d'orifices ménagés à l'autre extrémité. Ce dernier tube livre passage, par son extrémité libre, au tube interne, qu'un pas de vis terminal permet de fixer sur un manche en bois canaliculé. Ce manche peut être allongé au moyen d'un tube métallique supplémentaire.

(1) Note présentée à l'Académie des sciences.

Le récipient est un flacon portant à son col un double crochet mousse (ce qui permet de le suspendre à une boutonnière, à un bouton d'habit, au rebord d'une poche, au cordon d'un tablier, etc.). Il est fermé au moyen d'un bouchon en caoutchouc, lequel est traversé à son centre par deux tubes métalliques. L'un de ces tubes reçoit de l'air *atmosphérique*



de la soufflerie, l'autre livre passage à cet air saturé de vapeurs hydrocarbonées. L'hydrocarbure qui donne les meilleurs résultats est le produit que l'on désigne dans le commerce sous le nom d'*essence minérale*, produit qui a l'avantage de se trouver partout. A défaut de cette essence, on pourrait employer de l'alcool chauffé au bain-marie ou de préférence à l'alcool de l'esprit de bois employé de la même manière que l'essence; mais il importe de remarquer que la combustion de ces deux alcools oxygénés devient, dans ce cas, assez rapidement défectueuse, et qu'elle donne alors naissance à des produits divers (aldéhydes, acide formique, acide acétique), dont les vapeurs sont très-irritantes et très-incommodes pour l'opérateur.

La *soufflerie* est une poire de Richardson. En adaptant à la

boule soufflante de cet appareil une courroie en caoutchouc, on peut faire fonctionner la soufflerie avec la pression du pied et ainsi se passer d'aide.

Les trois organes que nous venons de décrire sont reliés entre eux par deux tubes en caoutchouc à parois épaisses, dont l'un va du manche qui supporte la tête du cautère au récipient, l'autre du récipient à la soufflerie. Les tubes de caoutchouc à parois minces ont l'inconvénient, en se pliant sur eux-mêmes, d'adosser leurs parois et de s'oblitérer.

Pour se servir du *thermo-cautère*, on plonge le foyer de combustion dans la partie blanche de la flamme d'une lampe à alcool. Au bout de trente secondes environ, sans cesser de maintenir le foyer dans la flamme, on fait fonctionner l'insufflateur par petites saccades. Une sorte de bruissement annonce alors que la combustion s'opère, et presque à l'instant le cautère devient incandescent. L'air atmosphérique que la soufflerie chasse dans le récipient s'y charge de vapeurs hydrocarbonées, et le mélange gazeux qui en résulte vient brûler sans flamme dans le foyer de combustion. Une fois incandescent, le cautère est amorcé et n'a plus besoin pour maintenir son incandescence que du secours de l'insufflateur et de sa propre chaleur. On peut même cesser l'insufflation pendant près d'une demi-minute sans que pour cela le cautère s'éteigne. Il est assez chaud pour qu'il se ravive immédiatement à l'aide de quelques insufflations. L'incandescence sera d'autant plus vive que le jeu de la soufflerie sera plus actif; mais le rouge sombre est le degré de chaleur hémostatique par excellence.

Indications pratiques spéciales. — 1° Charger le récipient à chaque opération. 100 grammes d'essence fournissent facilement un minimum de deux heures et demie de travail.

2° L'essence ne doit occuper au maximum que la moitié du volume du récipient, de manière à faciliter l'apport de l'air que la soufflerie y envoie.

3° Pour amorcer le thermo-cautère, ne faire jouer l'insufflateur que quand le foyer a acquis un certain degré de chaleur; autrement le moment de l'incandescence serait retardé.

4° Une fois le cautère amorcé, ne pas brusquer les insuffla-

tions, les produire avec lenteur; en procédant différemment, on dépasserait instantanément le degré de chaleur utile et l'on réglerait moins facilement la température de l'instrument.

5° Quand l'essence est neuve, c'est-à-dire n'a encore servi à aucune opération, éviter d'en élever la température au-dessus de celle de l'air ambiant. Sans cette précaution, les vapeurs hydrocarbonées arriveraient au foyer en trop grande abondance et la combustion serait défectueuse.

6° Éviter le contact du bouchon en caoutchouc avec l'essence du récipient; l'essence dissout le caoutchouc.

7° Avoir soin, après chaque opération, de laver la partie platinée du cautère.

Conseil général de l'association des médecins de France. — L'association des médecins du département de la Loire a émis un vœu relatif à la répression de l'exercice illégal de la médecine et de la pharmacie de la part des pharmaciens. Ce vœu a été adopté par le conseil général au triple point de vue de l'intérêt professionnel des médecins, de l'intérêt professionnel bien entendu des pharmaciens eux-mêmes, et enfin de l'intérêt public. On a rappelé, au sujet de ce vœu, les articles 32 et 36 de la loi de germinal an XI, la loi du 29 pluviôse an XIII, et l'arrêt du parlement de Paris du 23 juillet 1748.

« La tolérance presque illimitée dont jouit aujourd'hui l'annonce et l'affichage des remèdes secrets, dit le rapporteur, fait que les plus osés de la profession en profitent pour lancer dans le public des centaines de prétendus remèdes nouveaux, qui n'ont pour la plupart d'autre raison d'être que celle de servir à l'édification rapide de la fortune de leurs peu scrupuleux auteurs; d'où résultent pour la profession, d'abord l'exemple démoralisateur de succès scandaleux obtenus à l'aide d'une publicité effrénée, puis la perte des bénéfices que lui donnait autrefois l'exercice de la pharmacie normale et légale. » Nous voulons, à ce propos, faire remarquer seulement au conseil général que la plupart des médecins prescrivent à leurs malades des spécialités et même des remèdes secrets, au lieu des médicaments du Codex, et qu'ils deviennent ainsi les com-

plices involontaires des pharmaciens spécialistes dont ils se plaignent avec tant d'énergie.

Étude sur la nitrite d'amyle, action physiologique et usages thérapeutiques, par Emile P. van ERMANGEN, docteur en médecine. Louvain, 1876, in-8° de 144 pages, chez J.-B. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 10. Prix : 3 fr. 50.

La sophistication des vins, coloration artificielle et mouillage, moyens pratiques de reconnaître la fraude, par E. J Armand GAUTIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. Paris, 1877. 1 vol. in-18 jésus de 204 pages. Prix : 2 fr. 50. Chez J.-B. Baillière et fils.

La Société de pharmacie de Leipzig décernéra un prix de 300 marcs (375 francs) à l'auteur de la découverte d'un procédé sûr et pratique pour reconnaître l'introduction des matières grasses diverses dans le beurre de vache.

Les mémoires devront être adressés (le nom de l'auteur sous pli cacheté), avant le 30 septembre 1877, à M. Kohlmann, à Leipzig Reudnitz.

Réunion annuelle des Sociétés savantes.—La quinzième réunion des délégués des Sociétés savantes et des professeurs des départements aura lieu à la Sorbonne le 4 avril prochain et jours suivants.

M. Pons, pharmacien-major, est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

L'Académie de médecine vient de perdre trois de ses membres, MM. Lejumeau de Kergaradec, Lélut et Vernois.

M. Blondlot, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Nancy, vient de mourir.

M. Poggendorff, le célèbre physicien allemand qui a dirigé

pendant quarante-trois ans les Annales qui portaient son nom, est mort à l'âge de 81 ans.

M. Fouqué est nommé professeur de la chaire d'histoire naturelle des corps inorganiques au Collége de France.

MM. Georges, Ducruzel, Nourry, Durricarrère, Durand, Strœbel, Laffont et Armandy sont nommés pharmaciens aides-majors de 2e classe.

École de médecine et de pharmacie de Marseille. — Sont institués suppléants des chaires de sciences naturelles : MM. Bouisson, docteur en médecine, licencié ès sciences naturelles; Caillol, pharmacien de première classe, licencié ès sciences physiques.

M. Truchot est nommé professeur de chimie à la Faculté des sciences de Clermont, en remplacement de M. Aubergier.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la matière colorante du safran; par M. W. Stoddart (1). — La matière colorante du safran a reçu le nom de polychroïte; elle est évidemment constituée par deux substances, l'une rouge, l'autre jaune. L'eau la dissout aisément, mais l'alcool absolu et l'éther ne la dissolvent pas. Le chlore, l'acide chlorhydrique et l'acide azotique décolorent complétement ses solutions aqueuses. La moyenne de plusieurs analyses de safran a donné les résultats suivants :

Matière colorante (polychroïte)	62,31
Huile volatile	1,32
Sucre (saccharose)	0,43

(1) *Pharmaceutical Journal*, sept. 1876.

Glycose	0,11
Gomme et autres substances	7,50
Cellulose	9,64
Cendres	6,82
Eau	10,87

L'huile volatile est d'un jaune clair; elle paraît être un isomère du carvol $C^{20}H^{14}O^{2}$; conservée pendant quelque temps, elle se solidifie, devient blanche et prend l'aspect du thymol.

Si l'on fait bouillir une infusion de safran avec de l'acide chlorhydrique, il s'en sépare des flocons abondants de couleur rouge; cette matière a reçu le nom de *crocine* ($C^{32}H^{18}O^{12}$); c'est une poudre rouge assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, très-soluble dans les liqueurs alcalines et pouvant être précipitée par les acides. 100 parties de safran donnent 9 à 10 parties de crocine.

Dans le liquide chlorhydrique dans lequel s'est déposée la crocine, on trouve la matière colorante jaune et une proportion notable de glycose. Weiss a représenté la décomposition de la polychroïte par les acides au moyen de la formule suivante qui ne paraît pas rendre un compte exact de la réaction :

$$\underset{\text{Polychroïte.}}{C^{96}H^{60}O^{36}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Crocine.}}{2C^{32}H^{18}O^{12}} + \underset{\text{Carvol.}}{C^{20}H^{14}O^{2}} + \underset{\text{Glycose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Il semble, en effet, qu'une quantité de sucre supérieure à celle qui existe naturellement soit nécessaire à la décomposition complète de la polychroïte; aussi la formule de Weiss paraît devoir subir la modification suivante :

$$\underset{\text{Polychroïte.}}{C^{96}H^{60}O^{36}} + \underset{\text{Saccharose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + 2H^{2}O^{2} = \underset{\text{Crocine.}}{2C^{32}H^{18}O^{12}} + \underset{\text{Carvol.}}{C^{20}H^{14}O^{2}} + \underset{\text{Glycose.}}{3C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Quand la crocine est précipitée par un acide de ses dissolutions alcalines, elle est hydratée $2(C^{32}H^{18}O^{12}),3H^{2}O^{2}$.

Une dissolution de polychroïte additionnée de sucre fermente aisément et donne de la crocine. C'est la crocine qui se dépose, surtout pendant la saison chaude, du sirop de safran qui fermente; aussi quelques pharmaciens font-ils disparaître le précipité par une légère addition d'une solution de potasse.

Sur les dissolvants de l'acide salicylique. — A la température ordinaire, l'eau ne dissout guère que 1/300 de son

poids d'acide salicylique; pour obtenir des solutions plus concentrées on a substitué à l'acide libre ses combinaisons avec la soude et l'ammoniaque. On a eu recours aussi aux sels ammoniacaux dont l'ammoniaque se dégage en grande partie par l'ébullition ; le citrate d'ammoniaque est un de ces sels instables qui ont pu rendre quelques services. M. Kohlmann (1) propose l'acétate d'ammoniaque comme un excellent dissolvant de l'acide salicylique ; une solution concentrée d'acétate d'ammoniaque peut dissoudre jusqu'à 25 p. 100 de son poids d'acide salicylique.

Pratiquement, M. Kohlmann sature 10 parties d'acide salicylique avec 24 parties de la solution concentrée d'ammoniaque des pharmacies; à l'aide d'une agitation plusieurs fois répétée la dissolution devient complète; il ajoute alors peu à peu de l'acide acétique dilué de façon à rendre le liquide légèrement acide. La solution garde une saveur salée marquée, mais pas désagréable.

Le citrate de potasse a donné à M. Thresh (2) des résultats satisfaisants :

1 partie	d'ac. salicylique	et	0,75	de citrate exigent	100	p. d'eau.
1	—	—	1,00	—	50	—
1	—	—	1,15	—	25	—
1	—	—	1,25	—	20	—
1	—	—	1,4	—	12,5	—
1	—	—	1,5	—	7,5	—

Si l'on se sert d'une solution de citrate plus concentrée, la masse se solidifie en refroidissant, l'acide citrique ne devient pas libre dans ce mélange, mais l'acide salicylique est en partie combiné. Une solution alcoolique d'acide citrique mélangée à une solution alcoolique de salicylate de potasse donne un précipité de citrate de potasse; l'addition d'une petite quantité d'eau fait disparaître ce précipité.

Le phosphate de soude ne vaut pas les citrates alcalins ni le borate de soude. Une partie d'acide salicylique exige :

(1) *Journal für praktische Chemie.*
(2) *Pharmaceutical Journal*, nov. 1876.

2 parties de phosphate de soude en solution dans				50 p. d'eau.	
2,25	—	—	—	25	—
2,5	—	—	—	12,5	—

La solution la plus concentrée a une légère teinte rose caractéristique de la présence d'un salicylate, bien qu'il n'y ait pas d'acide phosphorique mis en liberté, car la moindre addition de cet acide déterminerait la précipitation de l'acide salicylique.

Le borate de soude et l'acide salicylique mélangés dans un mortier donnent peu à peu une masse pâteuse dont la saveur rappelle celle des deux éléments du mélange, mais peu à peu cette saveur devient amère et finalement d'une amertume très-intense. Quand le mélange contient 1 partie de borate et 2 parties d'acide salicylique, il se dissout dans deux fois son poids d'eau, et sa saveur est fort amère. M. Thresh n'a pas réussi jusqu'à présent à isoler d'une façon certaine le produit amer.

Le carbonate de cuivre et de potassium considéré comme réactif des sucres; par M. A. Soldaini (1). — Pour obtenir ce réactif, on dissout à chaud 15 grammes de carbonate de cuivre dans une solution de 416 grammes de carbonate de potassium dans 1,400 centimètres cubes d'eau. Le sucre de lait et la glycose réduisent cette liqueur; le sucre de canne, la dextrine et l'empois d'amidon sont sans action sur elle en l'absence de toute trace de glycose. Pareillement l'acide tartrique, l'acide urique et l'urine normale ne produisent pas de réduction, mais le tannin et l'acide formique déterminent, à chaud, un dépôt d'oxyde rouge cuivreux.

Préparation du cyanure de potassium; par M. Loughlin (2). — On fond un mélange de ferrocyanure de potassium et de carbonate de potasse; ces deux sels doivent être parfaitement purs et secs. La présence d'une petite quantité d'eau occasionnerait une perte de 3 à 12 p. 100; celle du sulfate de potasse doit être évitée avec non moins de soin.

---

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 1876, p. 657.
(2) *American Chemist.*

Le cyanure de potassium brut est traité par le sulfure de carbone qui le dissout seul. En laissant la solution sulfocarbonique s'évaporer librement à l'air, elle dépose du cyanure de potassium en masse cristalline qui contient de 97 à 99,2 p. 100 de cyanure pur.

Recherche et dosage de l'huile de ricin dans le baume de copahu; par M. MUTER (1). — On pèse 3 ou 4 grammes de copahu dans un flacon parfaitement sec, on ajoute 50 c. c. d'alcool et un fragment de soude caustique pesant au moins 5 grammes, et l'on opère la saponification au bain d'eau bouillante. Quand la dissolution est complète, on ajoute de l'eau, on verse le tout dans une capsule, on rince le flacon avec une nouvelle quantité d'eau, on évapore le tout à 100 c. c. sur un bec de gaz très-faible. On verse alors juste assez d'acide sulfurique dilué pour produire un trouble permanent, puis de la lessive caustique de soude pour rendre au liquide sa limpidité première, en évitant soigneusement un excès d'alcali. Cela fait, on dessèche le tout exactement sur un bain d'eau bouillante, sans cesser d'agiter sur la fin de l'évaporation, afin de rendre le résidu aussi pulvérulent que possible. Ce résidu sec est introduit dans un flacon à large ouverture et agité avec 70 c. c. d'un mélange d'éther absolu (5 vol.) et d'alcool absolu (1 vol.). Dès que la saturation du dissolvant est effectuée, on décante le liquide éthéré et on le filtre, puis on le remplace deux fois de suite par 70 c. c. du mélange alcool-éther, soit en totalité par 210 c. c. de dissolvant. Ce qui reste dans le flacon est un mélange d'oléate et de sulfate de soude, si le baume est impur; le sulfate ne retient que des traces de savon de résine si le baume est pur. On traite alors le filtre et le contenu du flacon par l'eau chaude; dès que toute trace d'odeur d'éther a disparu, on fait bouillir le tout, on acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, et on la laisse refroidir. Quand le refroidissement est complet, on ne voit à la surface du liquide qu'un petit nombre de taches brunes résineuses si le baume est pur, tandis que, dans le cas de fraude, il s'y rassemble une couche

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, 30 déc. 1876, et *The Analyst*.

huileuse, dont l'odeur d'acide oléique fait reconnaître immédiatement l'addition de l'huile de ricin. Pour déterminer le poids de la couche huileuse, on ajoute au liquide 2 grammes de cire blanche, pure et sèche, et on la fond de façon qu'elle forme avec la couche huileuse, après refroidissement, un gâteau solide. Ce gâteau de cire est fondu, puis lavé à l'eau bouillante; on le laisse refroidir, puis on le dessèche. On déduit de son poids le poids de la cire. Il faut ajouter le poids du résidu de l'évaporation de l'éther qui a servi au lavage des petits instruments employés pendant l'opération. L'auteur conseille d'ajouter $\frac{1}{20}$ au résultat obtenu pour compenser les pertes dues au dissolvant et aux manipulations.

Sur les principes immédiats du chanvre indien (haschisch); par M. PELTZ (1). — Le docteur Preobrachensky, qui fut attaché en 1873 à l'expédition de Khiva, a publié sur le chanvre indien une note dont voici le résumé.

Dans les bazars des grandes villes du centre de l'Asie, on vend le haschisch en tables ou en plaques de 5 à 15 pouces de longueur, 5 à 10 pouces de largeur et 1 à 3 pouces d'épaisseur; leur surface est d'un brun foncé, l'intérieur est verdâtre ou brunâtre; leur consistance est ferme, elle offre une grande résistance à la cassure; on brise plus facilement les plaques minces, surtout à l'aide d'une douce chaleur.

Au printemps, dans la Boukharie, avant que les fruits du chanvre aient atteint leur maturité, on recueille le suc résineux des sommités fleuries, on le malaxe avec du sable et de l'eau de façon à former une pâte que l'on étale en couche plus ou moins épaisse sur un lit d'argile, et que l'on découpe en plaques de dimensions et de formes variées.

C'est ce produit que les Russes connaissent sous le nom de *haschisch*, que les indigènes appelle *nascha*, les Persans *bang* et *gunjah* et que l'on apporte de la Boukharie à Khiva, Taschkent, Kokant...

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 1er déc. 1876.

La résine du chanvre indien a été considérée jusqu'à ces derniers temps comme son principe actif; le docteur Preobraschensky y a découvert un corps qui a une grande ressemblance avec les alcaloïdes.

M. Peltz vient de publier de nouvelles recherches, desquelles il résulte que le chanvre indien contient une petite proportion de nicotine.

M. Peltz a obtenu 30 p. 100 d'une substance molle et visqueuse en traitant le haschisch par l'alcool froid. L'éther a extrait 28 p. 100 d'une résine à peu près semblable à la précédente. M. Peltz a trouvé de la nicotine dans l'extrait aqueux, dans les produits de la distillation du haschisch avec de l'eau simple ou chargée de potasse caustique, et dans ceux de la distillation sèche. Aucune analyse élémentaire n'a été faite; l'auteur appuie son opinion sur l'odeur manifeste de tabac des divers liquides qu'il a examinés, sur la cristallisation de quelques sels, particulièrement sur des combinaisons cristallines avec le bichlorure de platine et avec la solution de Mayer. Voici, d'ailleurs, les résultats de quelques-unes de ses expériences :

150 grammes de sommités fleuries de *Cannabis indica* distillées avec de l'eau ont produit un hydrolat qui contenait 25,4 milligrammes de nicotine.

50 grammes de sommités soumises à la distillation avec de la chaux et de la lessive de potasse caustique, ont donné un hydrolat renfermant 335,28 milligrammes de nicotine.

5 grammes d'extrait de *Cannabis indica* ont été dissous dans l'alcool, puis distillés; on a extrait 91,44 milligrammes de nicotine du liquide distillé.

2 grammes d'extrait ont été distillés avec de la chaux et de la lessive caustique de potasse; le liquide passé à la distillation contenait 63,5 milligrammes de nicotine. C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Absorption de certains gaz ou vapeurs par le char-

bon; par M. Dewar (1). — L'absorption des gaz et des vapeurs par le charbon est un phénomène connu depuis longtemps déjà, mais peu d'expériences démontrent son intensité avec autant de netteté que les suivantes.

Dans un tube de verre disposé en tube de Geissler on introduit un petit fragment de charbon, puis du brome, et après avoir fait bouillir ce liquide de manière à expulser toute trace d'air et à volatiliser tout le brome, on scelle l'appareil à la lampe. Il est alors rempli de vapeur de brome et coloré en rouge. Par le refroidissement, le charbon absorbe la vapeur de brome, et le tube se trouve décoloré; bien plus, si l'on dirige au travers de l'appareil des étincelles d'induction, on ne peut au spectroscope apercevoir le spectre du brome. Le vide existe dans le tube. Si l'on vient à chauffer le charbon, le brome se dégage, le tube se teinte de rouge, et le spectre d'absorption du brome apparaît nettement.

Le chlore et le sulfure de carbone sont absorbés par le charbon aussi complétement que le brome.

Gaz produits par l'action des métaux sur l'acide azotique; par MM. Armstrong et Ackworth (2). — Les divers métaux traités par l'acide azotique donnent naissance à des produits divers, azote et composés oxygénés de l'azote. Les auteurs ont repris l'étude des réactions fournies ainsi par les métaux les plus importants, et ont déterminé les proportions des divers gaz dont le mélange constitue le produit gazeux de chaque réaction. Leur mode opératoire consistait à introduire dans le vide un poids connu du métal étudié ainsi qu'un excès d'acide azotique, à recueillir les gaz dégagés au moyen de la pompe à mercure, à déterminer leur volume et à les analyser par les méthodes ordinaires.

Pour les chiffres obtenus, nous renverrons au mémoire original. Nous énoncerons seulement ici les principaux résultats.

Il est vraisemblable que l'action première de l'acide azotique

---

Chemical News, t. XXXIII, p. 255.
'*hemical News*, t. XXXIII, p. 255.

sur les métaux est un dégagement d'hydrogène, lequel réduit ensuite l'acide azotique en excès.

Avec le cuivre il se dégage surtout, comme on sait, du bioxyde d'azote, mais l'azotate de cuivre formé modifie peu à peu la réaction, en augmentant très-notablement la production du protoxyde d'azote. Le fer donne surtout du protoxyde d'azote, tandis qu'avec le nickel, c'est le bioxyde qui domine dans le produit gazeux. Le magnésium dégage beaucoup de protoxyde d'azote. Le zinc et l'étain donnent principalement le même gaz. Le cadmium en produit moins que le zinc.

Pour étudier complétement les réactions en question, il eût été nécessaire de doser aussi l'ammoniaque et l'oxyammoniaque qui se produisent en quantités parfois très-grandes dans les conditions considérées, mais restent dans le liquide.

Purification du cyanure de potassium; par M. ENEU LOUGHLIN (1). — On peut, pour purifier le cyanure de potassium, profiter de sa solubilité dans le sulfure de carbone. Le cyanure de potassium du commerce, souillé principalement de carbonate de potasse, quand on l'épuise par le sulfure de carbone, ne cède à ce véhicule que du cyanure de potassium pur : la solution évaporée abandonne le sel pur sous la forme d'une masse cristalline.

Emploi de l'acide salicylique pour indiquer le point de saturation dans les essais alcalimétriques; par M. H. WEISKE (2). — Si dans une solution aqueuse saturée à froid d'acide salicylique on verse deux ou trois gouttes de perchlorure de fer, le mélange prend une coloration violette très-intense. En ajoutant avec une burette une solution de soude très-diluée, lorsqu'on est arrivé à la saturation, la liqueur prend une teinte jaune rougeâtre. C'est cette liqueur que l'auteur emploie à la place de teinture de tournesol, pour indiquer le point de saturation dans les dosages acidimétriques ou alcalimétriques. Lorsqu'on en verse quelques centimètres cubes dans une liqueur acide à titrer, celle-ci demeure incolore; mais si l'on

(1) *American Chemist*, t. V, p. 396.
(2) *Journal für Prasctische Chemie*, t. XII, p. 257.

ajoute goutte à goutte à la liqueur alcaline normale, une solution de soude ou de sucrate de chaux par exemple, à mesure qu'on approche du point de saturation, la liqueur se teinte de plus en plus en violet et la couleur prend la coloration maximum quand on est parvenu à la neutralité : si cette limite atteinte on ajoute une seule goutte de liqueur alcaline, instantanément toute coloration disparaît. D'après l'auteur, le phénomène est d'une netteté plus grande que le changement de couleur du tournesol, et l'on n'observe jamais avec la réaction en question les modifications lentes qui s'effectuent pour le tournesol lorsqu'on croit avoir atteint le terme de la saturation, et laissent souvent une certaine incertitude aux résultats.

Dosage de l'anthracène dans l'anthracène brut; par MM. Meister, Lucius et Brunig (1). — Dans un ballon d'un demi-litre muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit un gramme d'anthracène à essayer et 45 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, puis on maintient quelque temps en ébullition. Après dissolution, on ajoute goutte à goutte au produit un mélange de 15 grammes d'acide chromique, 10 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et 10 centimètres cubes d'eau. Cette addition doit se faire lentement, en deux heures environ; on fait ensuite bouillir pendant le même temps pour terminer l'oxydation. Après douze heures de repos, on ajoute 400 centimètres cubes d'eau froide, et l'on abandonne de nouveau la masse à elle-même pendant quatre heures. On recueille alors sur un filtre l'anthraquinone qui s'est déposée, et on la lave avec de l'eau pure, puis avec de l'eau bouillante légèrement alcaline, et enfin de nouveau avec de l'eau pure. Après dessiccation à 100°, le produit est traité par dix fois son poids d'acide sulfurique fumant et maintenu à la température du bain-marie pendant dix minutes. La masse, abandonnée pendant douze heures à l'humidité, puis mélangée de 200 centimètres cubes d'eau froide, laisse de nouveau précipiter l'anthraquinone, que l'on purifie comme la première fois par trois

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVI, p. 61.

lavages, à l'eau, à l'eau alcaline bouillante et à l'eau pure, et que l'on sèche. Son poids permet de calculer celui de l'anthracène.

Dissociation de l'hydrate de chloral; par M. A. Naumann (1). — Quand on distille l'hydrate de chloral, il se décompose, mais l'eau et le chloral anhydre se combinent de nouveau dans le réfrigérant. Ce phénomène est très-nettement établi si l'on mesure la densité de la vapeur de l'hydrate de chloral. M. Naumann a opéré cette mesure à l'aide de l'appareil de Gay-Lussac, modifié par M. Hoffmann, sous la pression de 150 millimètres dans la vapeur d'eau et sous celle de 162 millimètres dans la vapeur d'alcool; il a obtenu 2,81 et 2,82 pour résultats. Or la densité théorique d'un mélange de vapeur d'eau et de vapeur de chloral est 2,86, tandis que celle de l'hydrate de chloral serait 5,72. La vapeur émise par l'hydrate de chloral est donc un mélange de vapeur d'eau et de vapeur de chloral.

Sur l'acide vératrique; par M. W. Koerner (2). — M. Merk a découvert dans la cévadille un acide particulier, l'acide vératrique, qui peut être obtenu en quantité notable par le traitement des résidus de la fabrication de la vératrine. M. Kœrner a repris l'étude de cet acide.

La potasse fondante transforme l'acide vératrique en acide *protocatéchique*. Traité à 160° par l'acide iodhydrique, il donne encore de l'acide protocatéchique, de l'iodure de méthyle et un peu d'acide méthyl-protocatéchique. L'auteur conclut de ces transformations que l'acide vératrique $C^{18}H^{10}O^{8}$ est l'acide protocatéchique $C^{14}H^{6}O^{8}$ diméthylé, et a pour formule $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{8}$. Soumis à la distillation sèche, l'acide vératrique donne le vératrol, qui n'est autre chose que la pyrocatéchine $C^{12}H^{6}O^{4}$ diméthylée ou $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{4}$.

Synthétiquement, si l'on méthyle l'acide protocatéchique, on obtient un produit fusible à 179°, produit identique à l'acide

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 822.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 582.

vératrique. On opère cette fixation des groupes méthyliques de la manière suivante : on chauffe un mélange d'iodure de méthyle, de potasse et d'alcool méthylique ; le produit immédiat est de l'éther méthyl-vératrique fusible à 58°.

Préparation du propylène; par M. Ad. Clauss (1). — La dichlorhydrine et la diiodhydrine glycériques, distillées sur la poudre de zinc, forment divers produits condensables et des gaz qui sont un mélange de propylène et d'hydrogène.

La glycérine elle-même donne une réaction analogue. Si l'on mélange de la glycérine concentrée et sirupeuse avec une quantité de zinc en poussière suffisante pour former une bouillie épaisse, et si l'on soumet la masse à la distillation sèche, il se dégage un mélange gazeux contenant environ la moitié de son volume de propylène. Le brome absorbe ce propylène en donnant le bromure bouillant à 142°. Des produits condensables passent en même temps à la distillation. En traitant ainsi 100 grammes de glycérine épaisse, on obtient de 30 à 45 litres de gaz, soit de 15 à 22 litres de propylène.

Transformation de l'acide paraoxybenzoïque en acide salicylique; par M. H. Kupferberg (2). — On sait quelles relations remarquables présentent entre eux, au point de vue de leur isomérie et de leur production, les acides paraoxybenzoïque et salicylique. (Voir ce recueil, t. XXI, p. 446). M. Ost a montré de plus que vers 220° le salicylate de potasse se décompose en donnant de l'acide carbonique, du phénol et du potassium-paraoxybenzoate de potasse, lequel peut fournir facilement l'acide paraoxybenzoïque. (Voir t. XXI, p. 448.) M. Kupferberg a réalisé la transformation inverse, celle de l'acide paraoxybenzoïque, en acide salicylique. Toutefois cette seconde réaction est moins nette que la première.

Quand dans un courant d'acide carbonique on chauffe vers 280-295° le paraoxybenzoate de soude, du phénol se volatilise en quantité correspondant à la destruction d'un peu plus de la

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 695.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XIII, p. 103.

moitié du produit. Le résidu contient un mélange de plusieurs sels de soude, parmi lesquels domine surtout celui de l'acide salicylique; la proportion de ce dernier acide dépasse la moitié du poids total des acides combinés à la soude. La même opération faite à des températures plus élevées donne encore de l'acide salicylique, mais la quantité de celui-ci diminue à mesure que la température s'élève.

Cette réaction s'explique facilement si l'on considère que l'acide paraoxybenzoïque, par sa décomposition, fournit de l'acide carbonique, du phénol et un composé sodique basique, c'est-à-dire tous les éléments de la production de l'acide salicylique à la température de l'expérience.

Sur la brésiline, par MM. C. Liebermann et O. Burg (1). — Les matières colorantes du bois de campêche et du bois de Fernambouc, l'hématoxyline et la brésiline, présentent entre elles de nombreuses analogies qui ont été signalées dès la découverte de ces substances par M. Chevreul. Toutefois, d'après Bolley, la composition de la brésiline doit être représentée par la formule $C^{44}H^{20}O^{14}$ qui diffère de celle admise généralement pour l'hématoxyline, $C^{32}H^{14}O^{12}$, depuis les travaux de Erdmann et Hesse, par les éléments du phénol $C^{12}H^{6}O^{2}$; et Bolley rapprochait de cette relation de formules la formation d'acide picrique qu'il avait observée en traitant la brésiline par l'acide azotique, l'hématoxyline ne donnant que de l'acide oxalique dans les mêmes circonstances. M. Schreder a vu que le corps pris ainsi par Bolley pour de l'acide picrique n'est autre chose que de l'acide styphnique (résorcine trinitrée). E. Kopp a établi d'ailleurs les relations de la brésiline avec la résorcine lorsqu'il a montré que la distillation sèche de la brésiline donne de la résorcine en abondance : d'après lui, la brésiline, la résorcine et l'hématoxyline étaient liées entre elles de la manière qu'indique la formule suivante :

$$\underset{\text{Brésiline.}}{C^{44}H^{18}O^{14}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Hématoxyline.}}{C^{32}H^{14}O^{12}} + \underset{\text{Rcsorcine.}}{C^{12}H^{6}O^{4}}$$

Toutefois, ce n'était là qu'une supposition, l'hématoxyline

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1883.

n'ayant jamais été trouvée dans les produits de la décomposition de la brésiline. En résumé, la constitution de la brésiline, comme celle de l'hématoxyline, sont encore inconnues, et les formules données à ces corps intéressants ne sont que la traduction des analyses élémentaires non contrôlées par des transformations.

Les auteurs considérant que les anciennes analyses de la brésiline ont donné des chiffres très-voisins de ceux qui correspondent à la formule $C^{32}H^{14}O^{10}$, ont pensé que les relations existant entre les deux principes colorants en question sont plus étroites encore qu'on ne l'avait supposé : l'hématoxyline $C^{32}H^{14}O^{12}$ serait un produit oxydé d'un degré plus avancé que la brésiline $C^{32}H^{14}O^{10}$. Un fait à l'appui de cette hypothèse est que sous l'influence de la potasse en fusion la brésiline donne de la résorcine $C^{12}H^{6}O^{4}$, et l'hématoxyline de l'acide pyrogallique $C^{14}H^{6}O^{6}$. Les recherches dont nous allons rendre compte viennent appuyer cette hypothèse.

La brésiline employée provenait de la fabrique Geigy et Cᵉ de Bâle; on l'obtient par purification des croûtes cristallines qui se forment pendant l'évaporation de l'extrait de bois de Brésil. On fait bouillir la brésiline brute dans de l'eau additionnée de 5 ou 10 p. 100 d'alcool, d'un peu d'acide chlorhydrique et de zinc en poussière : l'hydrogène qui se dégage décolore la liqueur tandis que l'alcool retient en solution une matière amorphe qui, dans l'eau seule, se dépose en même temps que la brésiline par refroidissement de la liqueur filtrée. Suivant la concentration de la solution, le produit renferme des quantités d'eau de cristallisation variables. Les solutions concentrées donnent des cristaux volumineux, limpides, ambrés, probablement rhombiques, correspondant à la formule $C^{32}H^{14}O^{10} + H^{2}O^{2}$. Les solutions étendues fournissent des aiguilles fines, brillantes, incolores, constituées par un hydrate à 3 équivalents d'eau $C^{32}H^{14}O^{10} + 3HO$. Les deux sortes de cristaux chauffés à 130° donnent de la brésiline anhydre; la seconde perd très-rapidement un équivalent d'eau à 100°. Antérieurement, Bolley avait également obtenu deux formes de cristaux de brésiline, l'une en gros cristaux anhydres déposés d'une solution dans l'alcool absolu, l'autre aiguillée et contenant de

l'eau de cristallisation. Malgré ces divergences, les auteurs pensent que les analyses de Bolley doivent être interprétées dans le sens de l'identité des cristaux obtenus par ce chimiste et par eux.

A 130° l'anhydride acétique transforme la brésiline en dérivé tétracétique. Le produit brut de la réaction étant traité par l'eau en ébullition qui enlève la brésiline, se transforme en une masse solide. Celle-ci, cristallisée dans l'alcool, donne de belles aiguilles à éclat soyeux, fusibles à 150°, dépourvues d'eau de cristallisation et ayant pour composition

$$C^{48}H^{22}O^{18} = C^{32}H^{14}O^{10} + 4C^{4}H^{4}O^{4} = 4H^{2}O^{2}.$$

L'acétate de plomb forme dans la solution aqueuse de brésiline un précipité blanc devenant cristallin à l'ébullition. Cette combinaison a pour formule $C^{32}H^{12}Pb^{2}O^{10} + H^{2}O^{2}$; elle perd son eau de cristallisation à 130°.

Additionnée d'un alcali, la solution de brésiline prend à l'air une magnifique coloration rouge cerise. Il se forme un sel d'une autre matière colorante, la *brésiléine*. Si l'on a ajouté assez d'alcali, la transformation est complète après 48 heures. Le produit précipite alors en rouge violet par les acides. La brésiléine ainsi séparée devient d'un beau jaune d'or par la dessiccation; elle est amorphe. Desséchée à 130°, sa composition est $C^{32}H^{12}O^{10}$. Ce résultat est en contradiction avec les observations de M. Benedikt, qui considère la brésiléine comme azotée et lui assigne la formule $C^{132}H^{51}AzO^{42}$; les auteurs ont constaté que leur produit ne contient pas d'azote.

La brésiléine peut également être préparée de la manière suivante. On dissout 3 parties de brésiline dans 300 parties d'eau et l'on ajoute 2 parties d'iode en solution dans 20 parties d'alcool. La liqueur se remplit aussitôt de paillettes brillantes qui, recueillies sur un filtre et lavées à chaud avec de l'alcool faible, sont constituées par de la brésiléine ayant la même composition que celle obtenue par l'autre méthode, mais cristallisée en petites lames rhombiques grises, brillantes, solubles dans les alcalis en formant une liqueur rouge pourpre dont les acides la précipitent.

Le chlore et le brome agissent sur les solutions de brésiline

et en précipitent des matières solubles dans l'alcool avec coloration rouge jaunâtre et se déposant en croûtes vertes à reflets jaunes. Ces produits n'ont pu être obtenus cristallisés; ils constituent la brésiline bichlorée et bibromée.

Les analyses de ces divers produits concordent assez pour rendre vraisemblable la représentation de la brésiline par la formule $C^{32}H^{14}O^{10}$; cette formule, dans tous les cas, est plus voisine de la vérité que l'ancienne $C^{44}H^{20}O^{14}$. Il existerait d'après cela, entre la brésiline et l'hématoxyline, des relations d'oxydation analogues à celles qui lient entre elles l'alizarine et la purpurine.

Sur la fermentation alcoolique; par M. Alb. Filz (1). — M. A. Filz a étudié de nouveau les fermentations produites par les *Mucor racemosus* et *M. mucedo*. Il résume ses résultats de la manière suivante :

Le *Mucor racemosus* végète dans une solution de sucre de lait, mais sans déterminer sa fermentation. Il fait fermenter facilement le sucre de lait interverti. Il ne peut intervertir le sucre de lait. Le même *Mucor* ne fait pas fermenter l'inuline, mais détruit facilement par fermentation le lévulose dérivé de celle-ci.

La proportion d'alcool formée en six semaines à la température de 25 à 30°, est pour le *Mucor racemosus* 2,5 pour 100 de la matière fermentescible. Le *Mucor mucedo*, dans les mêmes conditions, ne donne en sept semaines que 0,8 pour 100 d'alcool.

E. Jungfleisch.

Errata.

Numéro de février 1877, page 116, ligne 31, *au lieu de* 0,30 pour 1,000 de ferment sec, *lisez* 3 pour 1,000 de ferment sec.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1352.

Le Gérant : Georges MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

L'ozone se combine-t-il avec l'azote libre en présence des alcalis, pour former des composés nitreux et des nitrates? par M. Berthelot.

1. On enseigne aujourd'hui que l'ozone se combine avec l'azote libre, à la température ordinaire, en présence des alcalis, pour former des composés nitreux; et cette réaction est invoquée fréquemment comme l'une des origines principales de la nitrification naturelle. Elle a été annoncée, en 1849, par M. Schönbein (*Denkschrift über das Ozon*, p. 16, Basel, october 1849). Voici son expérience :

3,000 litres d'air, contenus dans 50 flacons de 60 litres, fortement ozonisés par le phosphore, lavés à plusieurs reprises avec de l'eau, puis agités avec de l'eau de chaux (12 litres), ont fourni, après traitement par le carbonate de potasse, une certaine dose de nitrate de potasse, dose que Schönbein évalue à 5 grammes.

2. Ayant eu occasion de répéter cette expérience, qui renferme diverses causes d'erreur, et m'étant efforcé de les éviter, je suis arrivé à un résultat négatif. L'intérêt de la question est si grand que je crois utile de publier mes résultats avec un détail minutieux : il importe soit que l'hypothèse de la nitrification provoquée par l'ozone disparaisse de la science, soit qu'elle vienne à être mieux établie par les essais de chimistes plus heureux que moi, s'il en est qui réussissent à démontrer la réalité de cette réaction et les conditions précises de son exécution.

3. Les causes d'erreur qui existent dans l'expérience de Schönbein sont les suivantes :

1° L'eau de chaux, préparée avec la chaux ordinaire, renferme des doses très-notables d'azotate de chaux; il est facile de s'en assurer.

Le carbonate de potasse lui-même n'en est pas toujours exempt.

2° L'oxydation lente du phosphore produit directement des composés nitreux, comme Schönbein l'a reconnu lui-même

dans l'étude de divers échantillons d'acide phosphorique. Or ces composés ne sont pas éliminés par de simples lavages, tels que ceux que l'on peut pratiquer dans des ballons de 60 litres : en particulier, les fumées qui se produisent au contact de l'air et du phosphore humide demeurent fort longtemps en suspension, malgré les lavages, et elles sont très-riches en composés nitreux.

4. J'ai cherché à me mettre à l'abri de ces deux causes d'erreur, en opérant avec des gaz parfaitement limpides et exempts de fumées, et en substituant à la chaux la baryte, qui peut être obtenue très-pure, sous la forme d'hydrate cristallisé et débarrassé de toute trace de nitrate par des lavages et des cristallisations répétées ; cette purification est d'ailleurs indispensable, la baryte contenant, en général, des composés nitreux. On vérifie avec soin la pureté de l'eau de baryte employée, en précipitant l'alcali libre par l'acide carbonique, filtrant et évaporant l'eau mère au bain-marie, reprenant par un peu d'eau, filtrant et évaporant de nouveau. Le dernier résidu, traité par une goutte d'acide sulfurique concentré chargé de sulfate ferreux, ne doit donner aucune teinte rosée. Ce caractère bien connu permet de déceler aisément $\frac{1}{100}$ de milligramme d'acide azotique, dans les conditions où j'opère.

5. L'ozone a été obtenu : 1° avec l'oxygène modifié par l'effluve ; 2° avec l'air et le phosphore.

1° *Oxygène ozonisé par l'effluve.* — L'oxygène pur avait été recueilli dans un gazomètre rempli d'eau bouillie préalablement, afin d'obtenir un gaz aussi exempt d'azote que possible. Il en renfermait cependant encore $\frac{1}{100}$ à $\frac{2}{100}$. On le dirigea bulle à bulle, dans un système de tubes concentriques, où il subit l'action de l'effluve donnée par une très-puissante bobine de Ruhmkorff. De là, le gaz passait dans des flacons d'un litre, remplis d'eau distillée et renversés sur un cristallisoir contenant le même liquide. On a rempli chaque flacon aux trois quarts avec l'oxygène ozonisé ; puis on a laissé écouler complétement le surplus de l'eau, qui s'est trouvée remplacée par l'air du laboratoire : on a réalisé ainsi un mélange d'air ordinaire avec l'oxygène ozonisé.

Une portion de l'oxygène ozonisé, ayant été recueillie sépa-

rément pendant le cours de l'expérience, a été analysée : ce gaz renfermait 23 milligrammes d'ozone par litre. Par conséquent, chaque flacon employé dans l'expérience en contenait 17; soit, pour quatre flacons, 68 milligrammes d'ozone.

On a introduit aussitôt dans chacun de ces flacons 10 centimètres cubes d'eau de baryte; on a agité à plusieurs reprises et l'on a laissé le tout en contact pendant une nuit : temps au bout duquel l'ozone avait complétement disparu; l'eau de baryte, qui avait déterminé la destruction de l'ozone, a été traitée comme ci-dessus; elle n'a pas fourni une proportion d'azotate égale à $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Cependant, et comme contrôle, la totalité de l'eau distillée sur laquelle on avait recueilli le gaz ozonisé a été réunie, additionnée de 10 centimètres cubes d'eau de baryte, évaporée, etc. Elle contenait un azotate en dose très-appréciable, estimée en acide azotique à 1 milligramme environ. Telle était la dose du composé nitreux formée sons l'influence de l'effluve, dans les conditions de l'expérience. On voit qu'elle ne représente pas deux centièmes du poids de l'ozone.

Ces deux formations, je veux dire celle de l'ozone et celle des composés nitreux, ont donc lieu à la fois sous l'influence d'effluves très-puissantes, mais dans des proportions très-inégales. Au contraire, vient-on à diminuer la tension qui produit les effluves, soit en restreignant le nombre des éléments Bunsen qui alimentent l'appareil Ruhmkorff, soit en rapprochant les boules qui limitent la distance explosive de la machine de Holtz, dans un cas comme dans l'autre, l'ozone se forme encore dans l'air et même assez rapidement, avec des tensions moyennes; tandis que la proportion des composés nitreux devient nulle, ou plus exactement inappréciable à mes procédés de recherche.

La formation de l'ozone et celle des composés nitreux ne sont donc pas corrélatives; en outre, il ne paraît pas que la présence de l'ozone isolé détermine l'oxydation de l'azote, même avec le concours des solutions alcalines.

J'ai vérifié le même fait avec l'ozone produit au moyen du phosphore.

2° *Air ozonisé par le phosphore.* — Dans un flacon d'une

dizaine de litres, on a placé quelques bâtons de phosphore, sous une couche d'eau, et l'on a agité; l'air s'est rempli aussitôt de fumées blanches et très-persistantes, chargées de composés phosphorés, d'ozone, et de composés nitreux. Au bout de vingt-quatre heures de repos, le gaz étant redevenu limpide et débarrassé de toute fumée, je l'ai fait passer, en le déplaçant par l'eau, dans quatre flacons de 2 litres, renversés sur un cristallisoir rempli d'eau distillée.

On a pris soin de remplir complétement les flacons avec l'air ozonisé par le phosphore, n'y laissant que l'eau adhérente aux parois.

Deux essais faits sur des échantillons du même gaz, obtenus simultanément, ont montré qu'il renfermait $5^{mg},7$ d'ozone par litre, soit, pour 8 litres, 46 milligrammes d'ozone. Ces 8 litres d'air ozonisé auraient dû fournir, d'après les données de Schönbein, 14 milligrammes d'azotate alcalin. J'ai introduit dans chaque flacon 10 centimètres cubes d'eau de baryte, agité et laissé reposer pendant une nuit : l'ozone avait alors complétement disparu.

J'ai ensuite opéré comme plus haut : le produit final renfermait seulement une trace d'azotate, trace inférieure à $\frac{1}{10}$ de milligramme. La présence de cette petite quantité s'explique aisément par celle d'une trace de composé nitreux, préexistant dans la vapeur d'eau, dont l'air était nécessairement saturé. Il est facile, d'ailleurs, de constater l'existence de ces composés nitreux, à la dose de quelques milligrammes, dans l'eau qui a séjourné sur le phosphore et condensé les fumées originelles.

En résumé, j'ai vérifié les observations de Schönbein sur la formation des composés nitreux pendant l'oxydation lente du phosphore au contact de l'air; mais je n'ai pas réussi à constater l'oxydation de l'azote libre par l'ozone en présence des alcalis.

Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques;

par MM. A. Cahours et E. Demarçay.

Lorsqu'on éthérifie l'acide oxalique en faisant agir concurremment avec lui, sur l'alcool, l'acide sulfurique au maximum de concentration, on obtient exclusivement de l'éther oxalique dont la proportion toutefois est loin d'être celle qu'indique la théorie, ce qui est dû à l'action destructive exercée par l'acide sulfurique concentré sur une partie de l'acide oxalique.

Indépendamment de l'éther oxalique, il se produit une certaine quantité d'oxyde d'éthyle résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Fait-on agir sur ce dernier l'acide oxalique seul, après l'avoir préalablement desséché, la production de l'éther oxalique est toujours accompagnée de celle de l'éther formique, ainsi que l'ont constaté les premiers, Schmidt et Lowig, etc. : résultat facile à comprendre, lorsqu'on se rappelle l'action décomposante qu'exerce la chaleur sur l'acide oxalique qu'elle dédouble en acides carbonique et formique.

Remplace-t-on l'alcool ordinaire par les alcools propylique, butylique et amylique primaires, on observe que, comme pour ce dernier, la production des éthers oxaliques correspondants est toujours accompagnée de celle de l'éther formique qui s'y rattache. En faisant varier les quantités d'acide et d'alcool, on obtient des proportions fort différentes d'éthers oxalique et formique.

L'acide oxalique, *bibasique*, engendrant par son contact avec l'alcool un acide vinique, ce dernier, sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'alcool, devra donner naissance à l'éther neutre, avec séparation d'eau, tandis que, sous l'influence de la chaleur seule, il devra se dédoubler en éther formique avec dégagement d'acide carbonique. C'est ce qu'expriment les équations suivantes :

$$\underbrace{C^4(H,C^4H^5)O^8}_{\text{Acide oxalovinique.}} + \underbrace{C^4H^5,H^2O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{H^2O^2 + C^4(C^4H^5)^2O^8}_{\text{Éther oxalique.}},$$

$$\underbrace{C^4(H,C^4H^5)O^8}_{\text{Acide oxalovinique.}} = \underbrace{C^2O^4 + C^2(H,C^4H^5)O^4}_{\text{Ether formique.}}.$$

On s'explique ainsi la production simultanée des éthers oxalique et formique.

Lorsqu'on maintient vers 65 à 70 degrés, de l'acide oxalique sec avec un excès d'alcool, cet acide se dissout, et l'on obtient à cette température un liquide parfaitement homogène, qui, par le refroidissement, laisse déposer de l'acide oxalique cristallisé.

Introduit-on le liquide dans une cornue de verre (après une digestion de l'acide dans l'alcool prolongée pendant deux à trois heures) et chauffe-t-on progressivement ce mélange en mettant à part ce qui distille entre 85 et 110, entre 110 et 130 degrés, entre 130 et 145, et finalement ce qui passe entre 145 et 185, et soumet-on ces différentes portions à un examen attentif, on observe que, de l'eau ajoutée aux premiers liquides recueillis y détermine un léger trouble, et que l'addition de l'ammoniaque y fait naître un précipité blanc qui présente tous les caractères de l'oxamide. De l'éther oxalique a donc pris naissance à de basses températures dans l'action réciproque de l'acide oxalique et de l'alcool et s'est trouvé entraîné par les vapeurs alcooliques.

Vers 140 degrés, il se produit un dégagement de gaz qui, très-faible à cette température, s'accélère beaucoup vers 150 à 155 degrés et qui continue, quoique très-faiblement, jusqu'à 180-185 degrés, époque à laquelle l'opération est terminée. Ce gaz, mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, renferme en moyenne :

Au début :	CO. . . .	25	A la fin :	CO. . . .	10
	CO^2. . .	75		CO^2. . .	90
		100			100

Le tableau suivant, qui représente la moyenne de deux opérations, fait connaître les rapports des gaz produits aux températures successives auxquelles est soumis le mélange de 145 à 180 degrés.

	145°	162°	165°	173°	180°
Oxyde de carbone. . . .	27	17	16	17	10
Acide carbonique. . . .	73	83	84	83	90

Nous avons fait trois opérations successives en variant les proportions d'acide et d'alcool, dans les rapports de 3, 2 et 1 parties de ce dernier pour la même quantité d'acide. Dans les trois cas, nous avons obtenu tout à la fois des éthers oxalique et formique ; mais c'est surtout dans les deux derniers que nous avons vu se produire le formiate en quantités notables.

Le rapport maximum trouvé par nous entre la proportion du formiate et celle de l'oxalate formés est celui de 2, 7, 2, 8 à 10, rapport inférieur à celui qu'a trouvé M. Löwig qui est de 1 : 3.

Le rapport entre les éthers formique et oxalique, qui prennent naissance dans la distillation du mélange d'acide et d'alcool, varie donc avec les proportions d'acide et d'alcool employées ; on obtient le maximum d'éther formique en faisant intervenir une proportion d'acide oxalique un peu supérieure à celle qui sert à former l'acide oxalovinique, résultat facile à comprendre si l'on se rapporte aux équations que nous avons établies ci-dessus.

L'expérience apprend en outre qu'on augmente le rendement d'éther formique lorsque, avant de procéder à la distillation du mélange, on a laissé digérer pendant quelques jours les substances à une température de 50 à 60 degrés, conditions dans lesquelles doit se produire le maximum d'acide oxalovinique.

Les éthers oxalique et formique résultant de l'action réciproque de l'acide et de l'alcool paraissent complétement formés lorsque le dégagement de gaz ne se manifeste plus que faiblement, c'est-à-dire vers 155 degrés, l'élévation de la température marchant rapidement à partir de cette époque jusqu'à ce que le point d'ébullition de l'oxalate soit atteint.

L'acide oxalique soigneusement desséché s'éthérifie facilement au contact des divers alcools primaires homologues de l'alcool vinique (*alcools propylique, butylique, amylique*), appartenant comme lui à la première famille des alcools. Il en est de même en ce qui concerne l'alcool allylique, alcool primaire de la seconde famille ; comme dans le cas de l'alcool ordinaire, la production de l'oxalate est toujours accompagnée de celle du formiate. Le phénomène est surtout parfaitement tranché dans le cas des alcools butylique et amylique.

Fait-on intervenir ces derniers en grand excès, on n'observe

presque exclusivement que la formation de l'oxalate. Emploie-t-on l'acide en excès et prolonge-t-on la digestion des matières avant de procéder à la distillation, on voit la proportion des formiates s'élever quelquefois un peu au-dessus du tiers du poids des oxalates formés : tel est le résultat que nous a fourni la distillation d'un mélange de ces alcools et d'acide oxalique dans lequel on avait fait entrer un excès d'acide.

Un mélange de 44 grammes d'alcool amylique anhydre et de 90 grammes d'acide oxalique desséché, c'est-à-dire renfermant ces corps dans le rapport d'un équivalent du premier pour deux du second, après avoir été maintenu en digestion pendant plusieurs jours à la température ordinaire, fut chauffé pendant une demi-heure à la température de 90 à 100 degrés ; nous nous étions placés dans les conditions les plus favorables à la formation de l'acide oxalamylique. Il s'est formé deux couches qui ont été séparées, puis examinées attentivement.

La couche supérieure, saturée d'acide oxalique et le laissant en partie déposer par le refroidissement, dégage, lorsqu'on la chauffe progressivement dans une cornue, des traces d'eau qu'accompagne une petite quantité d'alcool amylique. De 155 à 165 degrés, il passe régulièrement à la distillation un liquide qui renferme de grandes quantités de formiate d'amyle, puis le thermomètre monte rapidement à 260 degrés et se maintient régulièrement entre 260 et 265 degrés. Le liquide qui distille à cette température consiste presque exclusivement en éther oxalamylique.

Le liquide condensé dans le récipient, lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et soumis à la rectification, nous a fourni du formiate et de l'oxalate d'amyle dans les rapports suivants :

Formiate d'amyle.	13gr
Oxalate d'amyle.	38gr
	51gr

La décomposition de l'acide oxalamylique paraît commencer à 155 degrés et se termine entre 165 et 170 degrés ; le gaz recueilli consiste presque exclusivement en acide carbonique.

La production du formiate d'amyle par la destruction de

l'acide oxalamylique s'explique dès lors facilement au moyen de l'équation

$$C^4(H,C^{10}H^{11})O^8 = C^2O^4 + C^2(H,C^{10}H^{11})O^4.$$

La couche inférieure est un mélange d'eau, d'acide oxalique et d'un peu d'acide oxalamylique. Lorsqu'on soumet le mélange à la distillation, l'acide oxalique passe en grande partie sans décomposition.

Nous avons chauffé au bain-marie pendant une centaine d'heures un mélange de 100 grammes d'acide oxalique sec et de 100 grammes d'oxalate d'amyle, en vue de donner naissance à de l'acide oxalamylique. Ramené à la température ordinaire et dépouillé par l'égouttage de l'acide oxalique cristallisé, le liquide a été soumis à la distillation. Vers 130 degrés, il a commencé à se dégager des gaz consistant presque entièrement en acide carbonique, dont la proportion devient très-notable vers 150 à 155 degrés et qui cessent presque entièrement de se produire vers 165 degrés. Nous avons recueilli un liquide insoluble dans l'eau, dont nous avons retiré 72 grammes d'éther oxalamylique et 20 grammes de formiate d'amyle, ce qui semble bien indiquer la formation d'une certaine quantité d'acide oxalamylique, qui se serait détruite ultérieurement par la distillation.

L'alcool butylique, dans son contact avec l'acide oxalique, donne naissance à des phénomènes exactement semblables à ceux que nous venons de signaler. Par une digestion de quelques heures de ces deux corps à la température ordinaire, suivie d'une chauffe de quelques minutes à 90 degrés, on voit se séparer deux couches, l'inférieure formée d'eau, d'acide oxalique et d'un peu d'acide oxalobutylique, surchargée d'une couche huileuse plus abondante. Cette dernière fut soumise à la distillation en fractionnant les produits distillés. Le premier liquide recueilli avant 135 degrés contenait de petites quantités d'oxalate de butyle, que nous avons pu mettre en évidence par une addition d'ammoniaque, laquelle détermine une précipitation d'oxamide.

De 135 à 175 degrés, il passe une assez grande quantité de liquide en même temps qu'il se produit un dégagement de gaz

assez considérable, qui cesse presque complétement à partir de cette température; puis le thermomètre monte rapidement et se maintient vers 220 et 225 degrés.

La portion recueillie de 135 à 175 degrés étant redistillée passe en grande partie au-dessous de 100 degrés, les dernières portions distillant à 225 degrés : celles-ci consistent presque exclusivement en oxalate de butyle. Une nouvelle distillation de la première portion donne une grande quantité d'un liquide bouillant entre 92 et 96 degrés, qui n'est autre que du formiate de butyle mêlé d'un peu d'alcool butylique.

Une étude analogue de l'alcool propylique nous a donné des résultats parfaitement semblables, qu'il serait par suite superflu de reproduire ici.

Il résulte donc des faits que nous venons de rapporter que l'action réciproque de l'acide oxalique sec et des alcools primaires de la première famille donne naissance à la fois aux éthers oxaliques et formiques qui s'y rapportent, ces derniers prédominant lorsqu'on emploie l'acide oxalique en excès.

Des expériences analogues, exécutées sur un alcool primaire de la seconde famille, l'alcool allylique, nous a donné des résultats semblables. On obtient, comme précédemment, un mélange d'*éthers oxalo et formio-allyliques*, la proportion de ce dernier augmentant, comme précédemment, avec la proportion d'acide oxalique employée et la durée de la digestion.

L'alcool benzylique, alcool primaire appartenant à la cinquième famille, éthérifie complétement l'acide oxalique employé en proportions convenables. L'oxalate qui prend naissance dans ces circonstances est parfaitement neutre, solide et cristallisable. Il bout à une température très-élevée en se décomposant en partie. L'ammoniaque aqueuse le change en oxamide avec régénération d'alcool benzylique.

On pouvait se demander si les alcools secondaires se comporteraient à l'égard de l'acide oxalique de la même manière que les alcools primaires, si l'alcool isopropylique, par exemple, fournirait des résultats semblables à ceux que donne son isomère, l'alcool propylique. L'expérience a démontré que les choses se passaient d'une manière analogue; il se produit en effet tout à la fois du formiate et de l'oxalate d'isopropyle.

Toutefois, lorsqu'on emploie pour un même poids d'acide sec des poids égaux de ces deux alcools, on constate que la proportion d'oxalate d'isopropyle formée est très-notablement inférieure à celle de l'oxalate de propyle.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide oxalique sec et d'alcools propylique et isopropylique dans lequel ce dernier domine, on obtient de grandes quantités d'oxalate de propyle bouillant entre 209 et 211° qui, saponifié, fournit un liquide bouillant entre 92 et 98 degrés, lequel présente tous les caractères de l'alcool propylique.

La portion qui distille au-dessous de 200 degrés, et qui est très-faible, donne par la saponification une très-petite quantité d'un liquide bouillant au-dessous de 90 degrés, qui possède les propriétés de l'alcool isopropylique.

L'expérience nous apprend donc que les alcools secondaires, au moins ceux de la série grasse, s'éthérifient moins facilement au contact de l'acide oxalique que les alcools primaires.

Nous venons de voir, en effet, qu'en faisant agir l'acide oxalique sur un mélange d'alcools propylique et isopropylique, l'oxalate propylique se produisait presque exclusivement. Si de ce mélange d'oxalates on retire, par la saponification, les alcools correspondants, on obtiendra un mélange riche en alcool propylique qui, éthérifié de nouveau par l'acide oxalique, fournira de l'oxalate de propyle presque pur. On a de la sorte un mode de séparation fort simple pour deux alcools qu'il serait presque impossible de séparer par les procédés actuellement employés, procédés qui consistent à fractionner le mélange par distillation, ce qui est extrêmement pénible.

Tout porte à croire que l'éthérification des alcools tertiaires par l'acide oxalique s'effectuerait plus difficilement encore : c'est un point que nous nous proposons d'éclaircir prochainement.

Étude sur les Copaifera; par M. le professeur H. Baillon.

J'ai dû faire quelques recherches sur les principales origines du Copahu, pour la rédaction de la partie botanique de ce mot,

destinée au *Dictionnaire encyclopédique des sciences médicales*. Pour les caractères généraux du genre, ils ont été tracés d'après nature dans le volume II de mon *Histoire des plantes* (pages 140, 162, 192, fig. 123-128), ouvrage auquel je me borne à renvoyer le lecteur. L'étude spécifique des Copayers était plus difficile pour moi, car je n'avais, malheureusement, qu'un souvenir assez vague des principaux types classiques que j'ai vus autrefois dans les herbiers de Berlin et de Vienne. Je me rappelle beaucoup mieux, grâce à des documents manuscrits, ceux que j'ai étudiés dans l'herbier de Kew et dans celui de Martius; mais je ne me dissimule pas que cette question mérite d'être encore étudiée.

Il n'y a pas bien longtemps qu'on croyait tout le Copahu du commerce produit par le Copayer officinal (*Copaifera officinalis*), espèce dont la distribution géographique a été beaucoup trop étendue dans les ouvrages classiques et qui ne croît spontanément qu'à la Trinité, au Venezuela, en Colombie et dans la portion tout à fait méridionale et occidentale de l'Amérique du Nord, à partir de San Salvador. Elle est cultivée dans plusieurs pays tropicaux des deux mondes, notamment à la Martinique, et on la voit quelquefois prendre un assez beau développement dans nos serres chaudes où même elle fleurit de temps à autre. C'est un arbre de taille moyenne, quelquefois élevée, dont le bois est dur, de bonne qualité. Aussi est-il recherché dans l'industrie, et il en est de même de celui des *C. pubiflora* et *bracteata* qui serait, assure-t-on, le Bois d'Amarante violet du commerce (*Purple wood* des Anglais). Le *C. officinalis* est glabre; ses rameaux sont alternes. Ses feuilles ont des folioles au nombre de trois ou quatre paires, ovales-lancéolées, longues de 6 à 10 centimètres, larges de 3 à 5, supportées par un pétiolule d'un demi-centimètre de long environ, articulé à sa base. Elles sont presque opposées ou alternes, chargées de veinules pennées, fines, ramifiées et anastomosées en un réseau délicat; leur base est arrondie ou légèrement atténuée, presque régulière et plus souvent insymétrique, le côté de la foliole qui regarde le rachis étant toujours le plus étroit. Le sommet est aigu ou brièvement acuminé, avec l'acumen ordinairement obtus au sommet. Le limbe est tout

parsemé de fines ponctuations translucides, réservoirs d'huile essentielle. Les fleurs sont disposées en grappes composées, axillaires, égales aux feuilles ou un peu plus courtes qu'elles. Leurs divisions secondaires, alternes et distiques, portent les fleurs alternes, solitaires à l'aisselle d'une bractée caduque, sessiles ou supportées par un court pédicelle. Le calice est globuleux dans le bouton, glabre en dehors, couvert en dedans de poils soyeux peu serrés, à divisions aiguës, assez épaisses, au nombre de quatre, rarement de trois, concaves, imbriquées. Les filets staminaux sont insérés au pourtour d'une petite coupe réceptaculaire tapissée de tissu glanduleux ; ils sont quelquefois au nombre de onze à treize (dans la plante cultivée), et les alternisépales sont les plus courts. L'ovaire substipité est orbiculaire, comprimé, glabre ou chargé sur les bords de fins poils soyeux. Le style grêle, arqué, deux fois à peu près aussi long que l'ovaire, a un sommet stigmatifère fort peu renflé et entier ou partagé en deux lèvres papillaires peu distinctes. Le fruit, supporté par un pédoncule d'un demi-centimètre à peu près de longueur, est elliptique, à valves convexes en dehors, longues d'environ 3 centimètres et de 2 de large, qui sont finalement subligneuses, d'un brun pâle en dedans, terminées en un court apicule. La graine, longue d'un centimètre et demi et large d'un centimètre, est ovoïde, à téguments lisses et luisants, noirs, à embryon dépourvu d'albumen, dont les cotylédons sont elliptiques, plan-convexes, et cachent la très-courte radicule, non saillante à la surface. Toute la graine fraîche dégage une forte odeur de Fève Tonka. Cette espèce est le *Copaiva* de Jacquin. Son suc (*Amer.*, 133) est le *Tacamahaca* du Venezuela et l'*Aceite de Canime* de la Nouvelle-Grenade, le *Capivi*, *Cupayba* et *Copaiba* des indigènes. Dans les vieilles pharmacopées anglaises, on le nommait *Balsamum Capivi*. Sous le nom de *Copaifera officinalis*, on croit que Linné a confondu plusieurs espèces. Aussi Desfontaines a-t-il réservé le nom de *C. Jacquini* pour la plante des Antilles, de la Colombie et du Venezuela, celle à laquelle Kunth et Humboldt ont conservé le nom de *C. officinalis* (*Nov. gen. et spec. pl. æquin.*, VII, t. 659).

Le *Copaifera pubiflora* Benth. (in *Hook. Lond. Journ. of Bot.*, II, 1840, 101) est une espèce trouvée d'abord à la Guyane

anglaise, notamment par M. Schomburgk, et qui se distingue d'abord, comme son nom l'indique, par la pubescence de toutes les parties de sa fleur, surtout du calice. Elle sert à l'extraction de l'oléo-résine de Copahu et elle me paraît très-voisine du *C. officinalis* par tous ses caractères, notamment par ses fleurs. Nous verrons néanmoins tout à l'heure que dans ses plus récents travaux, M. Bentham ne la considère plus que comme une forme ou une variété à fleurs pubescentes et à feuilles plus aiguës du *C. Martii* de Hayne.

M. Bentham a (in *Mart. Fl. bras.*, *Legum.-Cæsalp.*, 243) donné le nom de *Copaifera rigida* à une espèce brésilienne des provinces de Piauhy et de Goyaz, qui sert à l'extraction d'un suc oléo-résineux et qui a, en effet, les feuilles épaisses et coriaces. C'est un petit arbre dont toutes les parties, sauf l'inflorescence tomenteuse et de couleur de rouille, sont glabres à l'âge adulte. Les feuilles ont des folioles au nombre de trois paires, plus rarement de deux, supportées par un très-court pétiolule articulé, elliptiques, ovales, obovales, elliptiques-oblongues, obtuses aux deux extrémités, quelquefois emarginées au sommet ou brièvement atténuées à la base. Elles ont de 2 à 4 pouces de long et une couple de pouces de large, et sont rigides, coriaces, entières, avec le bord recurvé, glabres et lisses en dessus, plus ternes en dessous, finement pennivei-nées, à veinules parallèles, sans ponctuations. Les fleurs sont nombreuses, petites, réunies en riches grappes composées, de la longueur des feuilles ou à peu près, lâchement ramifiées, chargées d'un fin duvet brun. Les fleurs sont distiques, presque sessiles, articulées sur les divisions de l'inflorescence. Les divisions de leur calice, inégales, épaisses, longues de 2 lignes au plus, sont à peu près glabres en dehors et soyeuses, hérissées en dedans. L'ovaire est chargé de duvet, au moins sur les bords. Le style et les étamines sont exserts.

Le *Copaifera Martii* est une espèce du Brésil septentrional; on l'a trouvé à Cujaba, dans la province de Mato Grosso, au Para, près de l'Amazone et à Maraca de Santarem. Il croît aussi dans la Guyane anglaise où on l'exploite pour l'extraction du Copahu (Hayne, *Arzn.*, X, t. 16. — Nees, *Pl. offic.* (*Düsseld.*), Suppl., t. 44. — Benth., in *Mart. Fl. bras.*, *Legum.*-

Cæsalp., 244). C'est un arbre peu élevé, dont les jeunes organes sont souvent finement pubescents, mais ils deviennent bientôt tout à fait glabres. Les feuilles, avec plus de minceur, rappellent assez celles du *C. rigida*. Elles ont de deux à quatre paires de folioles, presque opposées, à pétiolule très-court, ovales, elliptiques ou ovales-oblongues, obtuses au sommet, plus rarement émarginées ou brièvement et obtusément acuminées, arrondies à la base qui est symétrique ou à peine insymétrique, longues de 2 à 4 pouces, larges de 2 à 3, presque coriaces, sans ponctuations, glabres et légèrement luisantes en dessus, plus pâles et ternes en dessous, à veinules parallèles, nombreuses, peu saillantes, rappelant beaucoup celles du *C. rigida*. Les inflorescences, en grappes ramifiées-composées sont d'abord couvertes d'un tomentum ferrugineux et soyeux. Leurs ramifications portent des bractées distiques, imbriquées, qui finissent par devenir glabres et sont assez épaisses, concaves, aiguës, ciliées sur les bords et qui tombent de bonne heure, même bien avant l'anthère, avec les bractéoles qui leur sont analogues. Les fleurs sont sessiles. Les divisions du calice se touchent par les bords épais ou se recouvrent à peine ; elles sont glabres en dehors et chargées en dedans d'un duvet soyeux. Les étamines et le style sont exserts. L'ovaire est supporté par un pied court, et ses bords sont hispides ; ses faces un peu aplaties sont généralement glabres. Le fruit est long de près d'un pouce, légèrement comprimé. Sa graine, ovoide, presque globuleuse, est, dit-on, dépourvue d'arille. Il y a une variété de cette espèce (*pubiflora*) dont le calice est chargé en dehors comme en dedans d'un duvet soyeux et dont les folioles sont plus nettement acuminées que dans le type et souvent aussi plus insymétriques. Cette espèce a beaucoup de caractères qui la rapprochent du *C. officinalis*, ainsi que nous l'avons dit plus haut, et si les échantillons du *C. pubiflora* que nous avons sous les yeux sont authentiques, rien ne semble s'opposer à ce qu'on en fasse une variété du *C. officinalis*; celui-ci se trouverait par là fort intimement lié au *C. Martii*.

Le *Copaifera Langsdorffii* (*Lansdorffii*) Desf. (in *Mém. Mus.*, VII, 377) est l'espèce la plus connue de celles qui donnent le Copahu du Brésil (DC., *Prodr.*, II, 509. — Hayne,

Arzneig., X, t. 19. — BERG et SCHM., *Darst. offic. Gew.*, I, t. 6 f. — BENTH., in *Mart. Fl. bras.*, *Legum.-Cæsalp.*, 242, t. 63, I). C'est le *C. nitida* de Hayne (*op. cit.*, t. 27 et le *C. Sellowii* de même (t. 22). M. Bentham croit que c'est aussi le *C. Jussieui* HAYNE, plante qu'il n'a cependant pas eue sous les yeux et qui ne se trouve pas dans l'herbier des Jussieu. C'est un arbre de petite taille ou un arbuste, très-rameux. Quelquefois même, assure-t-on, c'est un très-grand arbre (d'une soixantaine de pieds de haut.) Les branches et les pétioles sont couverts de poils lâches ou finalement glabres. Les inflorescences sont chargées d'un duvet couleur de rouille. Les feuilles sont composées de trois à cinq paires de folioles, brièvement pétiolulées, opposées ou alternes, ovales ou oblongues, obtuses au sommet, plus rarement un peu aiguës ou brièvement et obtusément acuminées. Leur base est arrondie, presque égale ou plus ou moins insymétrique. Elles ont quelquefois toutes moins d'un pouce de long, ou bien elles atteignent jusqu'à 1 pouce et demi ou 2 pouces de longueur et ont environ 1 pouce de large. Sur le même échantillon on rencontre souvent des dimensions très-inégales. Elles sont légèrement coriaces, parsemées de ponctuations translucides, glabres, légèrement lisses, quelquefois luisantes, à veines parallèles nombreuses et finement anastomosées. Les fleurs sont réunies en grappes ramifiées et composées, mais peu rameuses en général. Les fleurs sont sessiles ou a peu près. Leur calice a des divisions inégales, blanches, dit-on, parcourues de taches rosées ; il a au plus deux lignes de long et est extérieurement glabre ou à peine pubescent, tandis que son intérieur porte des poils soyeux et roux. L'ovaire est glabre ou chargé de poils roux. Le style est arqué et enroulé au sommet ; son extrémité stigmatifère est capitée. Les étamines ont de longs filets exserts et des anthères ovales, surmontées d'un petit apicule. Le fruit est courtement elliptique ou suborbiculaire, comprimé, long d'un pouce à un pouce et demi, surmonté d'un apicule arqué (base du style), rugueux, ponctué en dehors, et la graine qu'il renferme est pourvue d'une arille assez large.

On a distingué dans cette espèce de nombreuses variétés, sous les noms de *grandifolia*, *laxa* et *glabra*. Les deux dernières sont

des espèces pour certains auteurs : l'une, le *C. laxa* de Hayne (*Arzn.*, X, t. 18) et l'autre, le *C. glabra* de Vogel (in *Linnæa*, XI, 410). La première a des rameaux et des pétioles chargés d'une villosité lâche et des folioles ordinairement pubescentes en dessous. La deuxième a des folioles plus petites et un calice glabre ou légèrement poilu en dedans. Les feuilles du *C. grandifolia* atteignent jusqu'à 2 ou 3 pouces de largeur et elles sont très-obtuses aux deux extrémités. Il a été récolté près de Bahia, dans la province de Goyaz et peut-être près de Rio de Janeiro. Le *C. laxa* croît à Minas Geraes et au Rio Pardo ; le *C. glabra*, dans les plaines élevées de Minas Geraes et de Goyaz. Quant au type, c'est une plante des Catingas, commune, dit-on, à Saint-Paul, à Goyaz et à Minas Geraes. On l'a trouvé aussi dans la Serra d'Araripe, province de Ceara, dans les Catingas de la province de Bahia et à Cujaba dans la province de Mato Grosso.

Le *Copaifera guianensis* de Desfontaines (in *Mém. Mus.*, VII, 376, t. 19) a été longtemps considéré comme fournissant tout le Copahu qui vient en Europe par Cayenne. Il croît dans toutes les Guyanes et aussi dans le nord du Brésil, où Spruce l'a observé entre Manaos et Barcellos. C'est une espèce assez voisine du *C. officinalis* ; mais celui-ci a des folioles plus courtement et plus obtusément acuminées (DC., *Prodr.*, II, 508. — HAYNE, *Arzneigew*, X, t. 13). C'est un arbre de 30 à 40 pieds de haut, dont toutes les parties, sauf les inflorescences, sont glabres. Les feuilles ont toutes leurs folioles au nombre de trois où quatre paires, pétiolulées, ovales-elliptiques ou oblongues, assez longuement et étroitement acuminées, légèrement insymétriques ou symétriques à la base, arrondies ou subcordées (longues de 3 à 5 pouces), légèrement coriaces, lisses et luisantes en dessus, couvertes de part et d'autre de veinules grêles et nombreuses, chargées de ponctuations translucides. Leur pétiole commun est long d'un demi pied environ. Les fleurs sont réunies en grappes ramifiées et composées, axillaires, plus courtes que les feuilles, chargées d'un très-fin tomentum blanchâtre. Les fleurs sont petites, insérées sur les ramifications divariquées de l'inflorescence, presque distiques et sessiles. Leurs bractées sont orbiculaires,

ciliées, à peine longues d'une demi-ligne et caduques. Les bractéoles latérales sont plus petites que les bractées, mais semblables à elles. Les divisions du calice ont 2 lignes de long; intérieurement, elles sont chargées de poils soyeux et extérieurement, d'un très-fin duvet. Les étamines sont légèrement exsertes. L'ovaire, plus ou moins hispide, est biovulé, et le fruit, stipité, glabre, a environ 1 pouce de long et trois quarts de pouce de large. M. Bentham est porté à penser que le *C. bijuga* de Hayne (*Arzn.*, X, t. 16) doit se rapporter à cette espèce.

Le *Copaifera oblongifolia* MART. (in *Hayn. Arzn.*, X, t. 23) est une espèce du Brésil, observée dans les provinces de Goyaz et de Minas Geraës, notamment dans la plaine voisine de Chapada do Paraña et vers les rives du Rio Claro. C'est un arbuste peu élevé ou de taille moyenne, très-rameux, à rameaux et pétioles presque glabres ou chargés de poils lâches. L'inflorescence est couverte de poils ferrugineux. Les folioles sont au nombre de six à huit paires, presque sessiles, opposées, oblongues, obtuses, insymétriques à la base (longues d'un demi à 1 pouce), coriaces, chargées de ponctuations translucides et de veinules nombreuses, réticulées, brillantes en dessus et pâles en dessous. La plupart des inflorescences sont plus courtes que les feuilles. M.Bentham (in *Mart. Fl. bras.*, *Legum.-Cæsalp.*, 242) fait remarquer que les fleurs et les fruits sont les mêmes que dans le *C. Langsdorffii DESP.* dont le *C. oblongifolia* ne diffère guère que par des folioles plus nombreuses et souvent petites. Cette espèce donne-t-elle du Copahu? Le fait est au moins douteux, si l'on songe qu'elle n'est le plus souvent représentée que par des individus à tronc peu épais et dont l'exploitation ne serait guère, à ce qu'il semble, profitable.

Le *Copaifera multijuga* HAYNE (*Arzneigew.*, X, n. 17) n'est rapporté à ce genre qu'avec doute par M. Bentham. Je crois avoir vu cette plante, il y a quelques années, dans l'Herbier impérial de Vienne, et il m'a semblé qu'elle se rapprochait plus par son feuillage des *Dialium* que des Copayers. C'est un arbre du Para et des régions voisines, dont les rameaux et les pétioles sont chargés d'un duvet rouillé. Les feuilles (qui sont assez semblables à celle du *Crudya amazonica*) ont de cinq à six

paires de folioles, la plupart alternes, longuement pétiolulées, oblongues ou oblongues-lancéolées, acuminées, insymétriques, arrondies à la base, longues d'un et demi à 2 pouces, légèrement coriaces, à peine luisantes, glabres, chargées de ponctuations pellucides, à nervures à peine visibles, sinon la principale. Les fleurs et les fruits ne sont pas connus. Est-il certain que cette plante donne du Copahu? En tous cas, il ne nous semble pas qu'elle puisse être rapportée au genre *Copaifera*.

L'oléo-résine de Copahu n'a pas probablement été primitivement extraite des *Copaifera* de l'Amérique centrale, mais bien d'espèces brésiliennes et probablement du *C. Langsdorffii*. Il est donc bien possible que ce soit principalement à celui-c que Linné a attribué le nom de *C. officinalis*. En effet, l'un des premiers documents connus en Europe sur cette question, et signalé par D. Hanbury, est un traité d'un religieux portugais qui avait séjourné au Brésil de 1570 à 1600. Son manuscrit fut traduit et publié en Angleterre dès 1625, par Purchas (*Pilgrimes and Pilgrimage*, Londres, IV, 1308). Parmi maints autres produits naturels du pays, l'auteur signale le *Cupayba* comme un grand arbre dont le tronc, profondément entamé, laisse découler en abondance une huile claire, fort estimée comme médicament. Les autres faits rapportés par Hanbury relativement à l'histoire, à la production et à l'extraction du Copahu sont trop intéressants pour que nous ne les lui empruntions pas. Dans son *Descubrimiento del gran Rio de las Amazonas*, publié en 1641, à Madrid, le P. Acugna, qui avait remonté l'Amazone depuis le Para, en arrivant à Quito, en 1638, fit connaître que le pays produit de très-grandes Casses, d'excellente Salsepareille et des huiles d'*Andirova* et de *Copaiba*, aussi bonnes que le Baume pour guérir les blessures. Pison et Marcgraf, dans leur *Historia naturalis Brasiliæ*, publiée en 1648, traitent tous deux du *Copaiba* et de la manière dont s'obtient leur oléo-résine. L'arbre qui la produit croît à Fernambouc et dans l'île de Marañhon d'où le baume s'envoie en abondance en Europe; il y arrivait par le Portugal dans des pots de terre où il était souvent fort impur, d'après Valmont de Bomare (*Dict. d'hist. nat.*, I (1775), 387). Dans la pharmacopée de Londres pour 1677, il était nommé *Balsamum Capivi*.

M. Karstein rapporte qu'il a observé dans les *Copaifera* des conduits résinifères souvent de plus d'un pouce de large et traversant toute la longueur de la tige. Il pense que les parois cellulaires du parenchyme voisin se liquéfient et se transforment en oléo-résine (*Bot. Zeit.*, XV (1857), 316). Il y a peu de voyageurs qui aient pu nous renseigner sur l'extraction du médicament. On sait seulement que l'on enlève du tronc, tout près de sa base, un coin qui pénètre jusqu'au cœur. Généralement le baume s'écoule de cette large solution de continuité en quantité telle qu'on peut en recueillir plusieurs livres en quelques heures. S'il ne se produit aucun écoulement, on bouche l'ouverture avec de la cire ou de l'argile qu'on enlève après quelques jours; l'écoulement se produit alors en général avec abondance. L'incision se pratique quelquefois à l'aide d'une large tarière.

Il paraît que le liquide s'accumule dans ses réservoirs naturels en quantités quelquefois assez considérables pour que le tronc éclate, ne pouvant supporter cette pression intérieure. M. Spruce a rapporté ce phénomène en ces termes : J'ai trois ou quatre fois entendu le fracas que, m'ont assuré les Indiens, produit un vieil arbre à Copahu lorsque, distendu par l'huile, il finit par éclater. C'est un de ces bruits étranges qui quelquefois troublent le silence des vastes solitudes de l'Amérique australe. Il ressemble à la détonation d'un canon tiré à quelque distance et est tout à fait distinct du craquement d'un vieux tronc qui tombe par décrépitude. Un phénomène semblable, ajoute Hanbury, est connu à Bornéo. Les troncs des vieux *Dryobalanops aromatica* (l'arbre au Camphre de Bornéo) contiennent de grandes quantités d'huile de Camphre lesquelles, suivant Spenser Saint-John, font éclater l'arbre qui les renferme dans sa cavité. Le baume de Copahu est récolté par les Indiens sur les bords de l'Orénoque et de ses affluents supérieurs et apporté à la ville de Bolivar (Angustosa). Une partie de ce baume est expédiée en Europe par voie de la Trinité. On le récolte en bien plus grande abondance sur les bords des cours d'eau tributaires du Casiquiari et du Rio Negro, tels que le Siapa, l'Içanna, l'Uaupès, etc., et on l'envoie par le Para. Les affluents septentrionaux de l'Amazone, comme le Trombetas

et Nhamunda, en produisent aussi une certaine dose. D'après Spruce, c'est des forêts vierges de la vallée de l'Amazone, *Caaguacú* des Brésiliens, *Monte alto* des Vénézuéliens, que l'on tire le plus d'oléo-résine et non des *Catingas* bas et secs ou des forêts riveraines des fleuves. C'est du même voyageur que l'on sait que dans le Vénézuela méridional, le Copahu se nomme *Aceite*, le nom de *Balsamo* étant celui de l'Huile de Sassafras qui se retire d'un *Nectanda*. Le Copahu s'exporte aussi en grande abondance de Maracaibo où, d'après Engel (*Zeitsc. d. Ges. für Erdk. zu Berlin*, V (1870), 435), il est produit par le *Copaifera officinalis*, le *Canime* des indigènes.

On a souvent à tort désigné sous le nom de Copahu le liquide oléagineux qui s'extrait par incisions, dans l'Archipel indien, du tronc des *Dipterocarpus* et autres arbres de la même famille. Ses propriétés sont à peu près les mêmes; mais au point de vue botanique, il n'y a aucun rapport entre les plantes des deux groupes.

Dans l'Inde, on donne aussi comme véritable Copahu le suc d'une plante très-voisine des *Copaifera* par son organisation, l'*Hardwickia pinnata Roxb.*

Il y a des *Copaifera* en Afrique; on les a nommés *Gorskia;* mais je ne sais s'ils ont été employés jusqu'ici à quelque usage médical. Leur fruit est aplati, et leurs feuilles ont deux folioles multinerviées (BOLLE, in *Peters Mossamb.*, *Bot.*, I, 15, fig. 3). Le C. *Mopane* KIRK, de l'Afrique tropicale, a dans sa graine des cotylédons très-développés, corrugués, parsemés de réservoirs à suc résineux. Le *Guibourtia copallina*, qui produit, à ce qu'on pense, le Copal de Sierra-Leone, en partie du moins, et les substances nommées en Angleterre *African red Gum* et *yellow Gum*, a été rapporté par M. Bentham au genre *Copaifera*. Nous l'avons, dans l'*Histoire des plantes*, nommé *C. copallina*. Il y a au Gabon un *Copaifera* douteux; nous l'avons nommé *C.* (?) *Mannii*.

Je ne puis rien dire *de visu* des *Copaifera Beyrichii* HAYNE, *Sellowii* HAYNE et *Blancheti* BENTH. qui n'existent pas dans les herbiers parisiens et qui passent également pour servir à l'extraction de l'oléo-résine de Copahu.

Recherche et détermination des principales matières colorantes employées pour falsifier les vins; par M. G. CHANCEL.

Parmi les matières colorantes que l'on rencontre le plus fréquemment dans les vins falsifiés, on peut citer, indépendamment de la fuchsine et des diverses préparations désignées sous le nom de *caramels*, dont cette substance fait partie, la cochenille ammoniacale, l'acide sulfindigotique, le campêche et les rouges d'orcéine et d'orcanette.

Je crois rendre service aux chimistes en publiant la marche que j'ai adoptée pour reconnaître ces diverses substances.

L'application expérimentale de la méthode se fait de la manière suivante. A 10 centimètres cubes de vin on ajoute 3 centimètres cubes environ d'une solution de sous-acétate de plomb au vingtième. Cette quantité suffit ordinairement pour précipiter toutes les matières colorantes. On doit d'ailleurs s'assurer, après quelques minutes de repos, que la précipitation est complète, et ajouter un léger excès de réactif, s'il n'en était pas ainsi. Après avoir agité le mélange, on le chauffe pendant quelques instants, puis on le jette sur un très petit filtre et l'on recueille le liquide dans un tube à essai. Le précipité doit être lavé trois ou quatre fois à l'eau chaude.

Si la liqueur filtrée est colorée en rose plus ou moins vif, en agitant la solution avec de l'alcool amylique suivant le procédé de M. Romei, on y recherchera la fuchsine. Mais il importe de remarquer que, lorsque le vin ne contient cette substance qu'en très-minime quantité, elle est retenue entièrement dans le précipité. On verra plus loin de quelle manière on en constate la présence.

Pour rechercher les matières colorantes que peut contenir le précipité plombique, on le traite sur le filtre même, par quelques centimètres cubes d'une solution de carbonate de potasse (2 grammes de sel sec pour 100 d'eau), et l'on a soin de faire repasser à plusieurs reprises *la même solution* sur le précipité. Celui-ci cède au réactif la fuchsine qu'il peut encore contenir, de l'acide carminamique (cochenille ammoniacale)

et de l'acide sulfindigotique, tandis qu'il retient entièrement les matières colorantes du campêche et de l'orcanette ; la séparation est donc très-nette. Avec un vin naturel, la liqueur alcaline prend une teinte jaune ou jaune verdâtre extrêmement faible, qui ne gêne en rien les réactions des principes colorants étrangers. Pour déterminer les matières colorantes ainsi enlevées par la solution alcaline, on la soumettra aux essais suivants.

Fuchsine. — Le liquide filtré de l'expérience précédente est additionné de quelques gouttes d'acide acétique, de manière à lui donner une réaction acide, puis agité avec de l'alcool amylique. La fuchsine se dissout dans cet alcool qui prend alors une belle teinte rose ; mais il est indispensable de s'assurer de l'identité de cette substance par la bande d'absorption qu'elle présente au spectroscope.

Cochenille. — Les acides carminamique et sulfindigotique ne sont pas déplacés par l'acide acétique et, comme leurs sels potassiques sont insolubles dans l'alcool amylique, ils restent dans la solution aqueuse de l'essai précédent. Après l'avoir séparée par décantation, on la traite par une ou deux gouttes d'acide sulfurique, puis on l'agite de nouveau avec de l'alcool amylique qui, dans ces conditions, ne dissolvant que l'acide carminamique, se prêtera avec facilité à l'analyse spectrale. La cochenille ammoniacale possède, sous ce rapport, des caractères d'une très-grande netteté, qui ne permettent de la confondre avec aucun autre principe colorant. Le spectre est interrompu par deux bandes obscures situées, l'une dans le jaune verdâtre, entre les raies D et E de Fraunhofer, la seconde dans le vert, correspondant sensiblement dans sa partie moyenne avec la raie E : une troisième bande, moins accusée, se montre encore dans le bleu. Ces propriétés spectrales sont spécifiques pour la cochenille ; on peut d'ailleurs, avec la solution précédente, constater la plupart des réactions fondamentales de l'acide carminamique.

Lorsque le vin proposé est très-cochenillé, la solution de carbonate de potasse prend immédiatement une nuance rouge, qui se fonce de plus en plus à mesure qu'elle a servi à un plus grand nombre de lavages, et son intensité devient bientôt

suffisante pour qu'on puisse directement l'examiner au spectroscope. Toutefois, il est préférable d'opérer comme il vient d être dit, car, indépendamment de l'avantage que l'on trouve par là à concentrer le principe colorant dans un petit volume, le spectre de l'acide carminamique dissous dans l'alcool amylique est d'une pureté, d'une netteté qu'il ne présente pas avec la solution aqueuse.

Indigo. — L'acide sulfindigotique est insoluble dans l'acool amylique ; aussi, lorsque le liquide de l'essai précédent a été débarrassé de la cochenille, au moyen de ce véhicule, la présence de l'indigo se révèle par la coloration bleue que prend le liquide inférieur, et le spectroscope permet de le caractériser par l'apparition d'une bande d'absorption située dans le rouge, entre les raies C et D.

Campêche. — Il reste à déterminer les matières colorantes que le carbonate de potasse n'enlève pas au précipité plombique. Dans ce but, on traite celui-ci par une solution à 2 pour 100 de sulfure de potassium, qui dissout à la fois la matière colorante du campêche et celle du vin. Il est possible d'extraire le rouge de campêche de la liqueur filtrée, mais il est plus simple de le rechercher directement dans le vin. Il suffit pour cela de chauffer quelques centimètres cubes de vin avec un peu de carbonate de chaux précipité, d'ajouter une ou deux gouttes d'eau de chaux et de filtrer. Le liquide filtré est à peine coloré en jaune verdâtre avec un vin naturel ; mais s'il y a eu coloration par le campêche, il prend une belle coloration rouge et donne alors au spectroscope la bande d'absorption qui caractérise le principe colorant du campêche.

Orcanette. — Le rouge d'orcanette n'est pas enlevé par le sulfure alcalin ; pour l'isoler il suffit de laver avec soin à l'eau bouillante le précipité traité par le sulfure alcalin, de le aisser égoutter puis de le traiter par l'alcool. Dans le cas de la présence de ce principe colorant, l'alcool prend une teinte rouge et présente au spectroscope une large bande d'absorption.

***Note sur les digesteurs. Digesto-distillateur à déplacement continu pour l'extraction des principes immédiats*; par MM. Paul Cazeneuve et Caillol.**

Il existe un grand nombres d'appareils spéciaux pour l'extraction des principes immédiats.

L'appareil de Payen (*fig.* 1) est presque devenu classique



Fig. 1. Appareil de Payen.

pour cet usage, principalement lorsqu'on emploie l'éther comme dissolvant; il se compose d'un ballon inférieur A à

deux tubulures qui plonge dans un bain-marie H; l'une de ces tubulures reçoit l'allonge B, qui contient la matière à épuiser; à l'autre est adapté un tube *cd* destiné à conduire les vapeurs dans un autre ballon à trois tubulures C, ballon où doit s'opérer la condensation du liquide, qui retombe alors sur la matière. Ce ballon est muni d'un tube de sûreté E.

Les auteurs font remarquer que les vapeurs se condensent mal dans l'appareil de Payen et qu'il est impossible de l'utiliser lorsqu'on emploie l'éther ou le sulfure de carbone dont les vapeurs ont une grande tension. Il convient d'ajouter qu'il est très-fragile.

M. Cloez a modifié cet appareil d'une manière avantageuse. Le tube destiné à conduire les vapeurs du ballon inférieur dans les parties supérieures, est un tube en toile métallique, traversant l'allonge à déplacement de haut en bas. La matière à épuiser entoure complétement ce tube, appelé également à servir de filtre au liquide extracteur. L'appareil se termine en même temps par un réfrigérant de Liebig qui condense mieux les vapeurs que le simple ballon adopté par Payen.

Mais, suivant MM. Cazeneuve et Caillol, l'expérience prouve que l'appareil de M. Cloez présente les inconvénients suivants : 1° Les poudres très-fines tamisent à travers le tube métallique et souillent le liquide extracteur. 2° Quand le liquide du ballon inférieur bout trop activement, ce qui arrive facilement avec l'éther, il y a rencontre de la vapeur qui s'échappe avec le liquide qui tend à s'écouler; de là, rejet du liquide saturé des principes actifs dans les parties supérieures de l'appareil, et ralentissement, par suite de l'épuisement. 3° La nature métallique du tube ne permet pas de l'utiliser pour certains extraits qui l'attaqueraient. 4° Le réfrigérant de Liebig ne suffit pas pour condenser l'éther et le sulfure de carbone, de manière que l'appareil fonctionne régulièrement.

L'appareil de M. Kopp (*fig.* 2) est plus pratique et beaucoup moins fragile que celui de Payen. Il est formé d'un ballon A contenant le dissolvant, d'un cylindre de fer étamé B, renfermant la substance à traiter et muni d'une plaque percée de petits trous, d'un réfrigérant de fer-blanc D, dans lequel circule un courant d'eau froide qui est amené par le conduit *f* et

qui sort par l'ouverture *g*. Les vapeurs qui se produisent dans le ballon A s'échappent par le tube *d* et à l'aide du tube C, arrivent dans le serpentin *ss* où elles se condensent. Le liquide provenant de la condensation des vapeurs s'écoule par le tube *ee* sur la substance contenue dans le cylindre B. Le tube de verre E est destiné à constater si les vapeurs sont convenablement refroidies.



FIG. 2. Appareil de M. Kopp.

On emploie avec avantage, pour l'extraction des principes immédiats, l'appareil à déplacement de M. Maumené (*fig.* 3). Il se compose d'un ballon E chauffé au bain-marie, d'une allonge N, d'un second ballon B où les vapeurs amenées par le tube *t* se condensent et des ballons B′ et B″, qui reçoivent les vapeurs non condensées. *s* est une soupape formée d'une ampoule de verre. Les tubes *t*′, *t*″ plongent jusqu'au fond des ballons B′ et B″. En prenant les précautions indiquées par M. Maumené, la perte des liquides volatils employés, tels que l'éther, paraît insignifiante.

Au lieu d'un appareil spécial, Soubeiran recommandait l'emploi d'un serpentin ordinaire (*fig.*4).

Suivant MM. Cazeneuve et Caillol, ces divers appareils ne suffisent pas pour condenser l'éther et le sulfure de carbone. Celui qu'ils proposent et qu'ils appellent *appareil digesto-distillateur à déplacement continu* n'aurait pas les inconvénients que présentent les autres. Voici la description qu'ils en donnent dans une note présentée à la Société de pharmacie de Paris :

Il se compose d'un ballon inférieur A (*fig.* 5) dans le col duquel débouche une allonge B destinée à recevoir la substance. Cette allonge est traversée dans le sens de sa longueur par un tube de verre C, qui la dépasse inférieurement et supérieurement. Ce tube est retenu dans la partie rétrécie de l'allonge par un bouchon percé en son centre, et creusé extérieurement de gouttières pour l'écoulement du liquide qui passe sur la matière. Ce tube dépasse inférieurement la partie effilée de l'allonge; supérieurement il débouche dans le col d'un ballon à deux tubulures D, ou dans une allonge recourbée qui sert de premier condensateur à la vapeur.

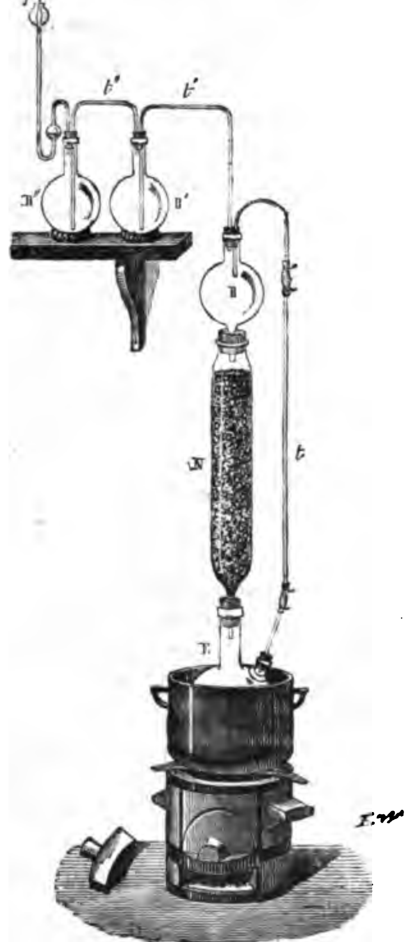


Fig. 3. Appareil de M. Maumené.

La vapeur amenée par le tube intérieur se condense plus abondamment dans un réfrigérant de Liebig E. Ce dernier s'adapte au reste de l'appareil à l'aide d'un tube de caoutchouc qui facilite son inclinaison de bas en haut, pour permettre au liquide condensé de refluer dans l'appareil, ou de haut en bas pour permettre la distillation régulière à la fin de l'opération.

L'éther et le sulfure de carbone se condensent, on le sait, difficilement; l'expérience prouve que ces liquides condensés oscillent dans le tube du réfrigérant, repoussés par la vapeur qui arrive incessamment du ballon inférieur pendant le cours de l'opération; elle démontre en outre que ces liquides sont quelquefois même rejetés de l'appareil, si l'on n'y prend garde. Pour parer à cet inconvénient, les auteurs terminent le réfrigérant de Liebig par deux flacons de Woulf F, F'. Les tubes



FIG. 4. Appareil de Soubeiran.

d'émergence en partant du réfrigérant plongent jusqu'au fond de ces flacons, tenus dans l'eau ou dans la glace. Le dernier flacon de Woulf porte un tube de sûreté en S contenant du mercure. Dans ces conditions, il n'y a aucune perte des liquides, même les plus volatils.

MM. Cazeneuve et Caillol ont fait construire, pour les opérations en grand, un appareil en fer-blanc qui présente en outre, autour de l'allonge à déplacement, un manchon destiné à recevoir par ses tubulures inférieures un courant de vapeur pour chasser, à la fin de l'opération, le liquide imprégnant la matière.

Pour faire fonctionner cet appareil, on glisse d'abord un morceau de coton dans l'allonge à épuisement, coton que l'on tasse légèrement sur le bouchon qui maintient le tube intérieur. On met alors la matière, en ayant soin de ne pas remplir complétement l'allonge, à cause de la masse de liquide appelée à

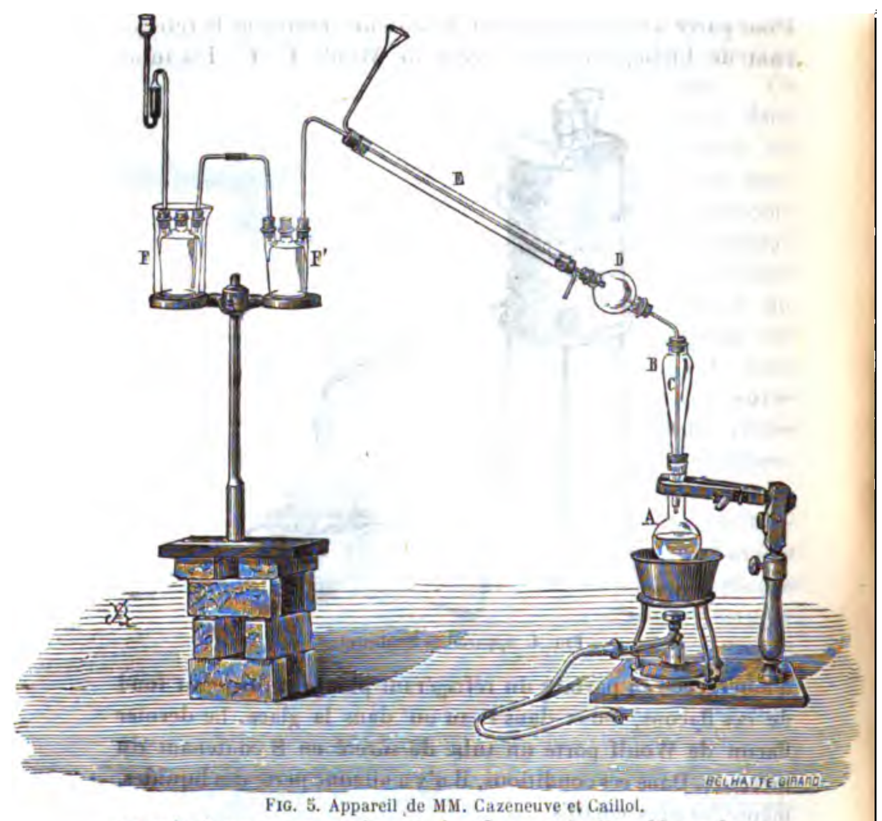


FIG. 5. Appareil de MM. Cazeneuve et Caillol.

revenir à un moment donné des flacons de Woulf sur la matière. On met dans le ballon inférieur A une quantité de liquide qui égale environ 4 fois le poids de la substance à épuiser. On adapte le réfrigérant E et les flacons de Woulf F', F", nécessaires surtout pour l'éther et le sulfure de carbone. On chauffe au bain-marie. L'éther distille par le tube intérieur de l'allonge, se condense partiellement dans le réfrigérant de Liebig

incliné, pour retomber sur la matière par le col du ballon à deux tubulures décrit plus haut. L'alcool passe rarement dans les flacons de Woulf, surtout lorsque le réfrigérant de Liebig est suffisamment grand; mais l'éther s'y rend au bout de quelques instants et s'y condense d'une façon complète. Il suffit maintenant d'arrêter à un instant donné le feu de l'appareil pour que le vide fasse appel des flacons de Woulf dans le réfrigérant, puis sur la matière. On comprend l'activité de l'épuisement par cette grande quantité de liquide qui arrive en masse sur la substance à un moment voulu. Les auteurs pensent qu'il sera possible, industriellement, de mettre en rapport le ballon inférieur, avec un robinet de vapeur pour chauffer et un robinet d'eau froide pour refroidir. On aura ainsi un va-et-vient de liquide qui permettra l'épuisement rapide.

Quand l'épuisement est complet, on incline, de haut en bas le réfrigérant de Liebig et l'on distille comme à l'ordinaire. Si l'on opère en grand, on fait arriver en même temps un courant de vapeur d'eau dans le manchon, pour chasser le liquide imprégnant la matière.

MM. Cazeneuve et Caillol résument ainsi les avantages de leur appareil : 1° condensation complète des liquides les plus volatils sans aucune perte; 2° recueillement complet des liquides extracteurs; 3° épuisement à chaud de la substance, grâce au tube intérieur; 4° lavage complet et réitéré de la substance, grâce à la pression atmosphérique qui peut ramener le liquide des flacons de Woulf dans l'allonge, par simple refroidissement de l'appareil.

Les auteurs appliquent dans ce moment leur appareil à l'extraction des alcaloïdes, au dosage de certaines matières organiques et à la préparation de quelques extraits pharmaceutiques.

Pour préparer la caféine par exemple, ils versent sur du thé noir quatre fois son poids d'eau bouillante. Dès que les feuilles sont ramollies, on y ajoute son poids de chaux éteinte. On mélange le tout, on fait sécher au bain-marie, on tasse le mélange théo-calcaire dans l'allonge à déplacement de l'appareil décrit plus haut, et l'on épuise par le chloroforme. On distille ensuite le chloroforme à siccité; il reste comme résidu un mélange de caféine et de matière résineuse. Il suffit de repren-

dre ce résidu par l'eau bouillante, de jeter la solution sur un filtre mouillé et d'évaporer avec précaution au bain-marie, *pour avoir d'emblée une cristallisation de caféine, blanche, incolore et soyeuse.*

Il convient de rappeler que Commaille, dans une note publiée dans le *Journal de pharmacie et de chimie* (t. XXII, p. 414), a proposé de doser la caféine contenue dans le café en traitant 5 grammes de poudre de café, d'abord par un gramme de magnésie calcinée, puis, à trois reprises, par le chloroforme anhydre (110 grammes en trois fois suffisent pour l'épuisement). On filtre le liquide, on distille, on traite le résidu par l'eau à la température de l'ébullition, on filtre encore et l'on fait évaporer la solution au bain-marie. On obtient ainsi la caféine blanche et cristallisée. (Voir la note de Commaille pour les détails du dosage de la caféine par ce procédé.) P.

Note au sujet de l'admission des vins plâtrés, pour le service des hôpitaux militaires; par M. Marty, pharmacien en chef du Val-de-Grâce.

Une circulaire ministérielle, en date du 16 août dernier, vient de modifier les conditions du cahier des charges du 10 septembre 1872, en ce qui concerne la réception du vin destiné au service des hôpitaux militaires. A l'avenir, « il ne « sera toléré que *deux grammes* au plus de *sulfate de potasse,* « par litre » de vin.

Pour déterminer, par une opération simple, d'une exécution facile et rapide, si un vin ne dépasse pas cette limite de tolérance, on procède de la façon suivante :

On prépare d'abord une solution titrée de baryte. On pèse 14 grammes (1) de chlorure de baryum pur, cristallisé (2) préalablement réduit en poudre, et pressé entre des feuilles de papier à filtrer; on les introduit dans une carafe jaugée de 1 litre, avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur

(1) Exactement : 14^{gr},0068.
(2) Ba, Cl. + 2Aq : = 122.

et concentré, et une quantité d'eau distillée suffisante pour obtenir un litre de liqueur à la température de 15° centigrades. 10 centimètres cubes de cette solution précipitent exactement 1 décigramme de sulfate de potasse (KSO^4).

On prélève ensuite, à l'aide d'une pipette jaugée, 50 centimètres cubes du vin à essayer (1), et on les verse dans une capsule de porcelaine ou dans un ballon; on y ajoute, au moyen d'une autre pipette, 10 centimètres cubes de la solution barytique titrée, et, après avoir de nouveau chauffé le mélange à l'ébullition, on le jette sur un filtre. On essaye alors le liquide filtré par une nouvelle quantité de solution de baryte : si le vin se trouble de nouveau, c'est qu'il renferme plus de 2 grammes de sulfate de potasse par litre, et il doit être rejeté; dans le cas contraire, il se trouve dans la limite de tolérance, et peut être admis, sous les réserves que comporte l'examen de ses autres qualités. Ce procédé est basé, comme on le voit, sur le même principe que celui qui a été indiqué par M. Poggiale. Il en diffère par le titre de sa liqueur et le *modus faciendi*. J'ai dû modifier l'un et l'autre, afin de les adapter aux nouvelles exigences du cahier des charges.

Pour déterminer maintenant si un vin a été préparé sans le secours artificiel du plâtrage, il faut tenir compte de la proportion d'acide sulfurique qui existe *normalement* à l'état de sulfate dans tous les vins. Cette proportion est loin d'être invariable, mais elle oscille entre des chiffres très-rapprochés.

L'analyse conduit à évaluer ainsi la quantité d'acide sulfurique monohydraté qui se trouve normalement à l'état de sulfate, dans un litre de vin : quantité minimum, 109 centigrammes; quantité maximum, 328 centigrammes (2). Ces nombres, transformés en sulfate neutre de potasse, représen-

---

(1) En supposant que le vin renferme 2 grammes de sulfate de potasse par litre, 50 centimètres cubes en renfermeront $0^{gr},1$, quantité qui sera complétement précipitée, comme il a été dit, par les 10 centimètres cubes de la solution titrée.

(2) Ces nombres extrêmes sont le résultat de 38 analyses de vins d'origine certaine. L'acide sulfurique a été dosé par précipitation, et pesé, à l'état de sulfate de baryte, selon les règles d'usage.

tent : le premier, 194 centigrammes ; le second, 583 centigrammes de ce sel.

On peut, par conséquent, en ajoutant, comme il vient d'être dit, à 50 centimètres cubes de vin portés à l'ébullition, 3 centimètres cubes de solution titrée de baryte, précipiter tous les sulfates qui existent normalement dans ce vin. L'addition d'une nouvelle quantité de solution barytique au liquide filtré, indiquera, par l'absence ou la formation d'un nouveau trouble, si le vin est naturel, ou s'il a été plâtré.

Observations à propos de la note de M. Marty;
par M. POGGIALE.

J'ai déjà fait remarquer à l'occasion d'une note de M. Bretet sur les vins plâtrés (voir ce recueil, t. XXII, p. 187), que le cahier des charges pour la fourniture du vin destiné à l'usage des troupes prescrivait, avant la nouvelle décision, de ne rejeter que les vins contenant plus de 4 grammes de sulfate de potasse par litre. Cette limite de tolérance fut adoptée par l'Administration de la guerre sur la proposition du Conseil de santé, malgré l'opposition formelle de Bégin, Thiriaux, Michel Levy et moi. Notre opinion était fondée sur l'analyse de divers échantillons de vins plâtrés de l'Hérault, dans lesquels nous avions trouvé moins de 3 grammes de sulfate de potasse par litre. Les nouvelles conditions du cahier des charges sont donc rationnelles.

Quelques personnes ont cru que je considérais comme naturels tous les vins qui renferment moins de 4 grammes de sulfate de potasse. C'est une erreur qui se comprend d'autant moins que dans un travail publié dans ce recueil (t. XXXVI, 3ᵉ série, p. 169) je m'exprimé en ces termes : « Il faut de 1 *à 2 centimètres cubes* de dissolution titrée de chlorure de baryum (voir plus loin la composition de cette liqueur) pour précipiter les sulfates qui existent *naturellement* dans 25 centilitres de vin. On devra donc *considérer comme vins plâtrés* ceux pour lesquels il faudra employer un volume plus considérable de liqueur normale. Les vins qui exigent plus de

11 centimètres cubes doivent être rejetés, si, comme l'a fait l'Administration de la guerre, on fixe à 4 grammes de sulfates la limite du plâtrage. »

Le ministre de la guerre ayant adopté le chiffre de 4 grammes, je dus établir une méthode d'analyse par les volumes, afin de reconnaître rapidement et exactement la quantité de sulfate de potasse contenue dans le vin essayé. Le sulfate de potasse est dosé à l'aide d'une dissolution titrée de chlorure de baryum préparée en dissolvant 122 grammes de ce sel cristallisé et desséché à l'air dans 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant et une quantité d'eau distillée suffisante pour former un litre de solution à la température de 15°. Cette dissolution est préparée de manière qu'elle est entièrement décomposée par un volume égal de liqueur normale d'acide sulfurique, contenant, par litre, 49 grammes de cet acide monohydraté. (Voir ce recueil, t. XXXVI, 3ᵉ série, p. 167.)

J'ai proposé en outre un second moyen fondé sur le même principe, qui peut être employé par tout le monde et qui permet de reconnaître en quelques minutes si un échantillon de vin plâtré contient plus ou moins de 4 grammes de sulfates.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur une matière sucrée retirée des feuilles de noyer; par MM. Tanret et Villiers.

1. Quand on traite par l'eau des feuilles de noyer, on peut observer que les premières parties écoulées ont une saveur franchement sucrée. Ces feuilles contiennent en effet, outre des matières oxydables, réduisant la liqueur de Fehling, une matière sucrée dont l'étude fait le sujet de cette note.

2. *Préparation.* — Les feuilles grossièrement pulvérisées, puis humectées avec les deux tiers de leur poids d'un lait de chaux très-clair, sont, après quelques heures, tassées dans des allonges et lixiviées à l'eau froide, de manière à recueillir 3 parties de liquide que l'on traite par un excès d'acétate de

plomb cristallise. On filtre, puis on ajoute de l'ammoniaque tant qu'il se forme un précipité; ce précipité est recueilli et traité par un léger excès d'acide sulfurique étendu; après avoir séparé le sulfate de plomb, on neutralise l'acide sulfurique par la baryte, et l'on évapore enfin au bain-marie la liqueur filtrée jusqu'à consistance fortement sirupeuse. On la verse alors dans 12 à 15 fois son poids d'alcool à 95 degrés; il se forme un précipité visqueux que l'on reprend par l'eau; cette dernière solution, évaporée à consistance mielleuse dans un lieu frais, abandonne au bout de quelques jours de petits cristaux, qu'on sépare facilement de la masse visqueuse par plusieurs lavages avec de l'alcool à 50 degrés. Deux ou trois cristallisations avec du noir animal donnent un corps parfaitement blanc et très-bien cristallisé. Par ce procédé, 1 kilogramme de feuilles sèches en a donné 3 grammes. Comme ces feuilles ont été récoltées à la fin de septembre, il serait très-possible que des feuilles récoltées avant que la végétation fût si avancée en continssent davantage.

3. *Composition.* — Ces cristaux contiennent de l'eau de cristallisation. Ils s'effleurissent au contact de l'air. L'efflorescence, qui met un temps considérable avant de se produire, se fait très-rapidement une fois qu'elle est commencée. Ils se dessèchent très-rapidement vers 100°. Leur composition est représentée par la formule $C^{12}H^{12}O^{12}+2H^2O^2$. Le corps anhydre a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Ils perdent en effet à l'étuve 16,75 p. 100 de leur poids. La proportion d'eau indiquée par cette formule est 16,85.

4. On voit que la composition de ce corps est la même que celle de l'*inosite;* mais, comme il semble posséder quelques propriétés différentes de celles qui sont assignées à ce sucre, nous le désignerons (provisoirement du moins) sous le nom de *nucite.*

5. *Propriétés physiques.* — La nucite est un corps neutre, doué d'une saveur fortement sucrée. Sa densité à 10° est 1,54. La densité de l'inosite à 5° (Cloetta) serait fort différente et égale à 1,1154. La nucite cristallise en beaux prismes clinorhombiques, parfois réunis en groupes radiés. Ces prismes présentent les faces p, m et g^1. Les angles a sont en général

modifiés par la face a^1 et les modifications $b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{2}}$. Ils sont très-aplatis suivant la face g^1 et se clivent très-facilement dans cette direction.

La nucite est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud; à 10° elle se dissout dans environ dix fois son poids d'eau; elle est insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme. Elle ne paraît pas avoir de pouvoir rotatoire. Une solution de 25 centigrammes, dans 10 centimètres cubes d'eau, sur une longueur de 2 centimètres, n'a pas donné de déviation appréciable du plan de polarisation.

6. *Propriétés chimiques.* — Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling et n'est pas fermentescible, du moins dans les conditions ordinaires, avec la levûre de bière. Il en est de même après l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, qui ne paraît pas la transformer sensiblement. Sous l'action de la chaleur, les cristaux subissent un commencement de fusion dans leur eau de cristallisation, qu'ils perdent très-rapidement. Le corps anhydre, chauffé à 195°, brunit légèrement et fond à 208°. L'action prolongée d'une température de 240° n'a pas paru l'altérer sensiblement. L'oxydation par l'acide nitrique étendu n'a donné ni acide mucique ni *acide oxalique*, mais un produit instable sur lequel nous reviendrons.

7. Nous continuerons l'étude de ce sucre, qui doit être considéré soit comme identique avec l'inosite, soit comme un isomère de ce corps.

Sur les microzymas de l'orge germée et des amandes douces, comme producteurs de la diastase et de la synaptase, à propos d'une note de MM. Pasteur et Joubert; par M. A. BÉCHAMP. (Extrait.)

Selon MM. Pasteur et Joubert,

« La diastase n'est pas formée par des cellules autonomes; il en est de même de la pepsine, de la synaptase, des ferments solubles du pancréas, etc. Tous sont produits par des cellules faisant partie d'organismes élevés, dont la vie générale et les

fonctions ne sont pas concentrées dans la sécrétion de ces ferments solubles. La levûre de bière produit un ferment soluble, inversif du sucre de canne, mais indépendante de la fonction de la levûre, tout au moins quand celle-ci s'exerce sur les glucoses proprement dits, où l'inversion est sans objet. En d'autres termes, la fonction du ferment inversif soluble des levûres alcooliques ne se confond pas avec la fonction de ces levûres. Il n'en est pas ainsi du ferment soluble de l'urée. Ferment soluble et ferment organisé agissent de même sur leur matière fermentescible, c'est-à-dire sur l'urée, parce que le ferment soluble présuppose l'existence de l'être organisé, et qu'inversement le petit végétal donne lieu, pendant sa vie et d'une manière nécessaire, au ferment soluble. »

Il y a là toute la pensée actuelle de M. Pasteur sur ce grave sujet. Je prie l'Académie de me permettre une citation tirée d'un travail que j'ai eu l'honneur de lui présenter autrefois :

« Une zymase ou ferment soluble est toujours le produit de l'activité d'une cellule ou d'un groupe de cellules vivantes. Spontanément, aucune matière albuminoïde ou autre ne devient une zymase, ou n'acquiert les propriétés des zymases; partout où celles-ci apparaissent, on est sûr de trouver quelque chose d'organisé. »

Avant mes recherches, on croyait, en effet, que les ferments solubles étaient le résultat d'une certaine altération des matières animales ou des albuminoïdes.

Dans une précédente communication j'ai rappelé que MM. Estor, Saintpierre et moi avions démontré que les organismes microscopiques de la bouche et l'un de leurs produits, la sialozymase, possèdent la même activité saccharifiante sur la fécule. Il ressort de mes recherches ultérieures que ce sont les microzymas (certaines granulations moléculaires des auteurs) qui, dans chaque cellule de levûre, dans chaque centre organique des organismes plus compliqués, animaux ou végétaux, chacun selon sa nature et le but qu'il doit atteindre, recèlent l'aptitude à produire les zymases et en possèdent respectivement les fonctions.

Dans plusieurs publications antérieures, j'ai expliqué l'interversion du sucre de canne, la fluidification et même la sac-

charification de l'empois de fécule sous l'influence de certains microzymas, moisissures et autres ferments figurés, par la sécrétion osmotique d'un ferment soluble au contact de la matière transformable, ferment soluble préexistant dans le microzyma, etc. C'est ainsi que j'ai montré les microzymas de la craie contenant une zymase. M. Estor et moi nous avons fait voir que les microzymas du foie, bien lavés, fluidifient également l'empois. La fibrine, grâce aux microzymas qu'elle contient, fluidifie également le même empois. De là à essayer de démontrer que, généralement, les microzymas d'une glande, d'un tissu, d'une cellule, sont doués des propriétés des zymases de ces glandes, tissus ou cellules, il n'y avait qu'un pas. Je vais m'appesantir surtout sur trois des cas invoqués par MM. Pasteur et Joubert et démontrer que l'activité de la pancréazymase, de la diastase et de la synaptase réside dans les microzymas du pancréas, de l'orge germée, des amandes.

Il est assez facile d'isoler les microzymas du pancréas, de l'orge germée et des amandes douces. Je décrirai ailleurs, en détail, le procédé appliqué à chaque cas; il est d'ailleurs plus ou moins semblable à celui que nous avons décrit, M. Estor et moi, à propos des microzymas du foie.

Pancréas. — Les microzymas du pancréas (bœuf, chien) étant isolés et bien lavés, fluidifient rapidement et saccharifient l'empois de fécule. Le tissu du pancréas est d'autant moins actif qu'il a été mieux débarrassé de ses microzymas.

Orge germée. — Les microzymas de l'orge germée étant isolés et bien lavés à l'eau, *jusqu'à ce que l'eau de lavage ne saccharifie plus l'empois de fécule*, sont introduits dans de l'empois nouveau; au bout de quelques heures à la température ordinaire, de quelques minutes à 50-60°, l'empois est non-seulement fluidifié, mais saccharifié comme avec la diastase elle-même; par la détermination du pouvoir rotatoire, on s'est assuré que plus de 75 p. 100 de la fécule avaient été transformés en glucose. Et cette grande activité est conservée après une et même deux actions successives de la même masse de microzymas. Toutefois cette activité diminue, comme si les microzymas s'épuisaient peu à peu.

Orge non germée. — Les microzymas de l'orge non germée

sont moins nombreux et, toutes choses égales d'ailleurs, presque aussi actifs que ceux de l'orge germée. La germination a donc pour effet, non la création, mais la multiplication des microzymas. Il résultait de cette observation que l'orge naturelle devait contenir une zymase possédant quelque chose de l'activité de la diastase : c'est, en effet, ce que l'expérience a confirmé.

Amandes douces. — Les microzymas isolés d'une émulsion d'amandes douces sont empâtés dans l'huile de l'émulsion. Après avoir enlevé l'huile par l'éther et les avoir lavés à l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage fût sensiblement sans action sur l'amygdaline, les microzymas ont été introduits dans une solution de la même amygdaline : à 50-60°, la décomposition n'a pas tardé à être complète; on pouvait constater la formation du glucose, et dans la liqueur distillée la présence de l'essence d'amandes amères réunie en gouttelettes, enfin celle de l'acide cyanhydrique par les moyens connus. Mais ce n'est pas tout : dans des recherches encore inédites sur des zymases, je me suis assuré que la synaptase pouvait fluidifier l'empois de fécule. Cette propriété devait également appartenir aux microzymas des amandes. Ceux qui avaient déjà agi sur l'amygdaline ont été mis dans l'empois et celui-ci a été fluidifié au bout de quelques heures; les mêmes microzymas, retirés de l'empois fluidifié, remis dans une nouvelle solution d'amygdaline, ont encore développé la fermentation.

Levûre de bière. — Il y a quelques années, j'ai eu l'honneur de lire à l'Académie une note sur ce qui arrive quand, par le broiement, on réduit la levûre en ses microzymas. Eh bien ! ces microzymas introduits dans l'eau sucrée l'intervertissent très-rapidement. On croyait que la zymase de levûre avait pour fonction spéciale l'interversion du sucre de canne; elle fluidifie également l'empois pour former la fécule soluble, et cette propriété est également possédée par les microzymas,

Les microzymas du pancréas, de l'orge naturelle ou germée, des amandes, de la levûre, possèdent donc la fonction chimique de la pancréazymase, de la diastase, de la synaptase et de la zymase de levûre ou zymozymase.

Dosage de l'azote nitrique dans les substances organiques. Composition chimique de divers cotons-poudres (coton comprimé d'Abel, papier-collodion); par MM. CHAMPION et H. PELLET.

D'après nos recherches, les substances organiques qui renferment de l'azote nitrique sont complétement réduites, dans certaines conditions, par les sels ferreux, et se comportent comme les azotates. En partant de là, nous avons appliqué au dosage de l'azote les procédés de Pelouze ou de Schlœsing, en leur faisant subir une modification importante que nous indiquerons plus loin.

Lorsque les corps nitrés ne sont pas susceptibles d'être entraînés par la vapeur d'eau, nous employons la disposition qui a été indiquée par M. F. Jean, pour l'analyse des azotates. Soit un ballon de 250 centimètres cubes environ, muni d'un bouchon de caoutchouc portant deux tubes, dont l'un se rend dans une cuve à eau, tandis que l'autre, effilé à sa partie inférieure et muni d'un robinet en verre surmonté d'un entonnoir, sert à l'introduction des liquides. On commence par remplir exactement, avec de l'eau distillée, la partie du tube comprise entre l'extrémité effilée et le robinet. On introduit ensuite dans le ballon $0^{gr}.5$ de la substance organique; on ajoute quelques grammes de sulfate double de fer et d'ammoniaque, et environ 50 centimètres cubes d'eau; on ferme le ballon et on le porte à l'ébullition, jusqu'à ce que tout l'air soit entraîné par la vapeur d'eau. Dans ces conditions, le sulfate de fer ammoniacal est sans action sur la plupart des corps nitrés fixes. On place ensuite l'extrémité du tube de dégagement sous une cloche graduée et l'on remplit l'entonnoir avec un mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique, qu'on laisse écouler lentement par le tube effilé. L'addition d'acide sulfurique a pour but d'accélérer la décomposition des corps nitrés. Lorsqu'on a introduit environ 50 centimètres cubes du mélange, on ferme le robinet, et l'on maintient l'ébullition jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux. On mesure

ensuite le volume du gaz, et l'on en déduit la teneur en azote d'après la formule de décomposition des nitrates.

Lorsqu'on opère sur des composés liquides, tels que la nitroglycérine ou le nitroglycol, l'entraînement d'une partie du produit, pendant l'ébullition, oblige à modifier la méthode que nous venons de décrire. On commence par déterminer le titre d'une solution de permanganate de potasse, à l'aide d'une solution titrée de sulfate de fer, qu'on porte à l'ébullition, et qu'on décolore exactement par le protochlorure d'étain, après addition d'acide chlorhydrique.

On introduit ensuite, dans un ballon, un volume connu de la solution de fer, qu'on décolore comme précédemment, et on laisse refroidir la liqueur en présence d'un courant d'acide carbonique, ou en ajoutant, à la surface du liquide, une couche d'essence ou d'huile de pétrole. On ajoute environ $0^{gr},5$ du corps nitré et l'on chauffe au bain-marie. Lorsque la matière est complétement décomposée, on porte à l'ébullition, pour chasser le bioxyde d'azote, et l'on titre de nouveau par le permanganate. Cette méthode, appliquée à l'analyse de la nitroglycérine, nous a fourni 18.3 p. 100 d'azote, au lieu de 18,5 indiqués par la théorie.

Composition chimique du coton-poudre. — Suivant l'état d'agrégation de la cellulose et le temps d'immersion dans l'acide nitrosulfurique, on obtient des composés nitrés qui renferment des proportions variables d'azote, ainsi que l'ont constaté divers auteurs. M. Abel a admis, pour le coton-poudre comprimé, préparé suivant sa méthode, la formule $C^{12}H^7O^7$, $3AzO^5$, correspondant à la trinitro-cellulose. Nos analyses ne s'accordent pas avec celles de ce savant. En effet, en employant le coton-poudre, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.	26,18	26,23
Hydrogène.	2,81	2,73
Azote.	12,78	12,75
Oxygène.	58,23	58,29
	100,00	100,00

correspondant à la penta-nitrocellulose de Pelouze $C^{24}H^{15}O^{15}$, $5AzO^5$, et nous avons reconnu que la même composition s'ap-

plique au coton azotique préparé par nous, ainsi qu'au collodion russe, que nous devons à l'obligeance de M. Carette, et qui présente des qualités exceptionnelles quant à la préparation du collodion photographique. D'après nos essais, un papier pyroxyle ne renfermait que 2 équivalents d'acide azotique ($C^{24}H^{18}O^{18}$, $2AzO^5$).

Sur la composition de quelques phosphites ; par M. AD. WURTZ.

Phosphite de calcium. — On a préparé ce sel en neutralisant par l'ammoniaque de l'acide phosphoreux pur et précipitant la solution par le chlorure de calcium. On a eu soin de fractionner la précipitation et de mettre de côté les premières portions précipitées qui pouvaient renfermer de petites quantités de phosphate.

Pour faire l'analyse du phosphite de calcium, on l'a dissous dans l'acide acétique et l'on a précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate a été converti en sulfate qu'on a pesé. L'hydrogène a été dosé par combustion avec l'oxyde cuivrique, procédé que j'ai employé dans mes premières expériences et qui seul peut donner des indications exactes. Le sel se dessèche difficilement. A 205° il perd lentement toute son eau et présente la composition suivante :

	I.	II.	III.	Théorie.
Calcium.......	33,10	33,08		33,33
Hydrogène.	»	»	0,88	0,84

Elle répond à la formule $PHCaO^3$.

La première portion du précipité a été analysée à part ; elle ne renfermait pas de phosphate. On y a trouvé Ca = 32,98.

Phosphite neutre de baryum. — On l'a obtenu par double décomposition, comme le sel précédent. C'est une poudre blanche qui n'abandonne que très-lentement son eau. On l'a d'abord desséchée, de 200 à 210°, pendant cent heures. Il renfermait :

	I.	II.
Baryum.........	61,78	62,23

La même substance, séchée pendant dix-huit heures de plus à 205°, renfermait :

	III.	IV.
Baryum.	62,20	62,22

Enfin, séchée dans le vide à 200° pendant dix-huit heures, elle a abandonné encore une petite quantité d'eau. Elle renfermait :

	V.	VI.
Baryum.	62,48	62,83
Hydrogène.	0,50	0,51

Ces derniers nombres correspondent sensiblement à la formule $PHBaO^{3}$, qui exige :

Baryum.	63,13
Hydrogène.	0,46

Pour doser le baryum, on a dissous le sel dans l'acide chlorhydrique et l'on a précipité par l'acide sulfurique. Le lavage du sulfate est long. On s'est assuré de la pureté du sulfate de baryum.

Phosphite acide de baryum. — J'ai déjà décrit et analysé ce sel. Je l'avais préparé en neutralisant une solution d'acide phosphoreux pur par de la baryte ou du carbonate de baryum, jusqu'à ce qu'un précipité permanent commençât à se former, filtrant et évaporant dans le vide. On peut l'obtenir aussi en traitant le phosphite de baryum par une quantité d'acide phosphoreux insuffisante pour le dissoudre complétement, filtrant et évaporant lentement au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. Il se dépose en grains durs, et vers les bords en aiguilles flexibles et enchevêtrées.

Le sel cristallisé renferme :

	I.	II.	Théorie.
Baryum.	42,59	42,69	43,21
Hydrogène.	6,13	»	5,67

Ces nombres s'accordent avec ceux que j'avais publiés dans mon premier mémoire et correspondent à la formule $P^{2}H^{4}B''aO^{6} + H^{2}O^{4}$.

Le sel séché dans le vide pendant trente heures, entre 100 et 110°, renfermait :

	I.	Théorie.
Baryum.	46,04	45,82
Hydrogène.	1,29	1,34

Ces nombres répondent à la formule $P^2H^4BaO^6$.

Le baryum *divalent* sature donc 1 atome d'hydrogène dans *deux* molécules d'acide phosphoreux.

$$P^2H^4BaO^6 = P\left\{\begin{matrix} O - \overset{''}{Ba} - O \\ OH \qquad HO \\ OH \qquad HO \end{matrix}\right\}P.$$

Ce sel commence à se décomposer entre 130 et 140°.

Ces expériences remontent à l'année 1869. Elles ont été entreprises avec le concours de M. A. Henninger, qui débutait alors et qui a fait ses preuves depuis.

Sur quelques dérivés du dialdol; par M. Wurtz. — On sait que M. Wurtz a donné le nom d'*aldol* à un dérivé de l'aldéhyde, qui joue à la fois le rôle d'aldéhyde et le rôle d'alcool. C'est un polymère de l'aldéhyde ordinaire, C^2H^4O, et sa composition est représentée par la formule $C^4H^8O^2$ (1). L'aldol pur abandonné à lui-même laisse déposer un corps incolore cristallisé qui est une modification polymérique de l'aldol et que l'auteur a nommé *paraldol*. Il présente la même composition que l'aldol (2).

Dans sa première communication sur l'aldol, M. Wurtz a fait connaître un corps cristallisé qui se dépose quelquefois dans l'aldol brut, non distillé dans le vide. Ce corps résulte d'une déshydratation partielle de l'aldol et sa composition est représentée par la formule $C^8H^{14}O^3$.

$$2C^4H^8O^2 = C^8H^{14}O^3 + H^2O.$$

Ce composé prend naissance dans la préparation de l'aldol, d'autant plus abondamment que le contact de l'acide chlorhy-

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVI, p. 118; t. XVIII p. 104.

(2) Voir ce recueil, t. XXIV, p. 277.

drique étendu avec l'aldéhyde est prolongé davantage et que la liqueur prend une teinte plus foncée. Cette liqueur est neutralisée par le carbonate de soude, il s'en sépare une huile noire que l'on met de côté et il se dépose des cristaux que l'on recueille sur un filtre; on les lave avec soin et on les fait bouillir avec de l'eau. Le corps fond, se dissout dans l'eau bouillante et la liqueur filtrée abandonnée à elle-même laisse déposer peu à peu des cristaux que l'on purifie en les faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau.

Ce composé paraît résulter du *dialdol* $C^8H^{16}O^4$ et on peut le nommer *dialdane* du mot *aldane* qui est dû à M. Riban. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup moins soluble dans l'éther que dans l'alcool. Il fond à 139-140° et peut être distillé dans le vide.

Le *dialdane* réduit énergiquement les sels d'argent et il est oxydé à froid par le permanganate de potasse. Si l'on évite d'employer un trop grand excès de ce sel oxydant, on obtient une quantité notable d'un sel de potassium soluble dans l'alcool et qui renferme un acide formé par l'addition d'un seul atome d'oxygène au *dialdane* $C^8H^{14}O^3+O=C^8H^{14}O^4$. M. Wurtz propose de le nommer *acide dialdanique*. Il est isomérique avec l'acide subérique, mais il s'en distingue par toutes ses propriétés et surtout parce qu'il est monobasique. On peut l'extraire du sel de potassium en traitant par l'acide sulfurique la solution de ce sel qui le cède à l'éther. Celui-ci l'abandonne après l'évaporation, sous forme d'une masse cristalline.

Le sel d'argent obtenu en chauffant le dialdane en solution aqueuse avec de l'oxyde d'argent, cristallise en houppes formées de petites lamelles parfaitement incolores. La solution de ces cristaux décomposée par l'hydrogène sulfuré laisse déposer l'acide dialdanique, après l'évaporation, sous forme de cristaux d'un bel éclat, fusibles à 80°, volatils sans altération, solubles dans l'eau et dans l'alcool, également solubles dans l'éther.

L'auteur a obtenu le sel de potassium, $C^8H^{13}O^4.K$, de sodium $C^8H^{13}O^4.Na$, de calcium, de zinc, de plomb et d'argent. La plupart des dialdanates cristallisent facilement.

M. Wurtz a examiné, en outre, la constitution probable du *dialdol*, du *dialdane* et de l'*acide dialdanique*.

Sur la mannite au point de vue de ses propriétés optiques; par MM. MUNTZ, AUBIN et BOUCHARDAT. — Suivant MM. Müntz et Aubin, les sels métalliques en général modifient le pouvoir rotatoire des sucres actifs et font naître dans la mannite une action dextrogyre sur la lumière polarisée. Les alcalis, au contraire, y développent un pouvoir lévogyre. Mais l'action de ces corps sur la mannite n'est que passagère. En effet, lorsqu'on enlève les sels ou les alcalis, la mannite redevient inactive; si l'on sature l'alcali par un acide, de lévogyre qu'elle était, la déviation devient dextrogyre sous l'influence du sel qui prend naissance.

Les auteurs ont cherché à résoudre le problème suivant : *Étant données des mannites dérivant de sucres de propriétés optiques différentes, les propriétés optiques de ces mannites sont-elles en rapport avec celles des sucres générateurs?* Pour préparer les mannites, ils ont employé la réaction indiquée par M. Linnemann, qui consiste à soumettre les sucres à l'actiou de l'hydrogène naissant, produit par l'amalgame de sodium. Ils ont obtenu ainsi comme rendement de 20 à 30 de mannite, purifiée pour 100 de sucre employé. Les sucres qui ont été soumis à l'action de l'hydrogène naissant sont : le sucre de canne, le glucose inactif, obtenu en chauffant à 160° le sucre de canne avec une petite quantité d'eau, le sucre interverti, le glucose normal dextrogyre, la lévulose du sucre interverti, le glucose lévogyre. Tous ces sucres, sauf le sucre de canne, ont donné de la mannite.

On a obtenu avec ces mannites en dissolution dans l'eau (10 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau) une déviation qui a varié de —0,1 à —0,2. Le glucose d'inuline n'a pas produit de déviation : ces diverses mannites étaient donc à peu près inactives.

Dans une autre série d'expériences la solution contenait pour 100 centimètres cubes, mannite 10 grammes et borax 12gr,8. La déviation a été dans les diverses mannites de +21,6

à +23,1. Le borax y développe donc un pouvoir rotatoire de même sens et de même grandeur.

Une solution contenant pour 108,8 de mannite et 8 de soude caustique a donné une déviation de —3,2 à —3,7. Une solution alcoolique renfermant pour 100 centimètres cubes, 3 grammes de nitromannite a produit une déviation de +12,3 à +12,6 pour les 5 nitromannites obtenues avec les mannites provenant des sucres dont il est question plus haut. Les composés nitrés de ces mannites exercent la même action sur la lumière polarisée. La mannite, quelle que soit son origine, présente donc des propriétés optiques identiques.

M. Bouchardat a reconnu, à la suite d'expériences directes publiées antérieurement, que la mannite possède un *pouvoir rotatoire spécifique* conformément en cela à l'observation de M. Bichat. Ce pouvoir rotatoire, suivant M. Bouchardat, s'exalte et augmente en grandeur absolue toutes les fois qu'on fait entrer la mannite dans une combinaison telle que la formation d'éthers; ou bien quand on la dissout dans de l'eau chargée d'acide borique et de borax (Vignon), de soude caustique, de divers sels, etc. L'auteur a constaté également l'identité des pouvoirs rotatoires de mannites de diverses provenances, ainsi que l'identité de la modification de ces pouvoirs rotatoires par l'addition de borax. Il a observé tout récemment que les solutions de mannite hexacétique et hexanitrique dans l'acide acétique ont le même pouvoir rotatoire *que les dérivés de la mannite du frêne*. Ces résultats, dit M. Bouchardat, se trouvent ainsi vérifiés et confirmés par MM. Müntz et Aubin.

M. Bouchardat ne pense pas que la mannite soit une substance à *pouvoir rotatoire indifférent*, comme l'assurent MM. Müntz et Aubin; il croit, d'après ses expériences et conformément à l'opinion de MM. Loir et Bichat, qu'elle possède un *pouvoir rotatoire réel, lévogyre* et voisin de — 0°,15'.

MM. Müntz et Aubin ont répondu aux observations de M. Bouchardat que la question qu'ils se sont posée n'était pas résolue avant la publication de leur travail. M. Bouchardat, ajoutent-ils, ne s'est pas placé au même point de vue, il n'a pas opéré sur des mannites dérivant de sucres ayant des actions inverses sur la lumière polarisée. Avant eux, on n'avait pas

examiné des mannites dérivées de sucres de rotations inverses. — L'emploi des sels alcalins pour développer dans la mannite le pouvoir rotatoire, n'a pas été signalé par M. Bouchardat.

Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques ; par M. Étard. — Cet acide pouvant agir comme chlorurant et comme oxydant, M. Étard a étudié son action sur divers produits organiques. Le toluène est vivement attaqué; aussi est-on obligé d'en employer un grand excès et de refroidir pour éviter une déflagration. On obtient dans cette réaction une huile qui est un mélange d'essence d'amandes amères et de chlorure de chrome.

L'hydrure d'hexyle provenant des pétroles donne, en présence de l'acide chlorochromique, une faible quantité d'un acide présentant l'odeur caractéristique des acides supérieurs de la série grasse et probablement une acétone.

L'acide acétique cristallisable soumis à l'action de l'acide chlorochromique en vase clos et à 100°, dans les proportions de 150 d'acide acétique et de 50 de réactif, donne un sel vert foncé par réflexion, vert jaunâtre par transparence, cristallisant parfaitement et contenant du chrome sous ses deux formes, acide et basique. La solution verte du sel pur est acide et fournit avec l'azotate d'argent un précipité rouge de bichromate d'argent. La potasse caustique donne des cristaux de bichromate de potasse et de l'acétate basique de chrome. Le sel cristallisé serait un acétochromate de chrome hydraté ayant la formule

$$Cr^2O^7\ 2[Cr^2(C^2H^3O^2)^5]\ 8H^2O.$$

Ce sel donne, avec l'azotate d'argent, du bichromate d'argent et 2 molécules d'acétonitrate de chrome, $Cr^2O^7Ag^2 + 2Cr^2AzO^3)(C^2H^3O^2)^5$.

Sur la fermentation de l'urine ; par MM. Bastian et Pasteur. — A la suite d'une longue discussion au sujet de la fermentation de l'urine, M. Pasteur a mis au défi M. Bastian d'obtenir la fermentation dans l'urine stérile, par l'addition d'une quantité convenable de solution de potasse, à la seule condition

que cette solution sera portée préalablement à 110° pendant vingt minutes, ou à 130° pendant cinq minutes. M. Bastian s'est empressé d'accepter le défi de son contradicteur. Il affirme de nouveau qu'au bout de 24 à 48 heures, l'urine traitée par la solution de potasse (*liquor potassæ*), dans les conditions indiquées, *était en pleine fermentation et fourmillait de bactéries*. Les urines employées avaient un poids spécifique de 1,020 à 1,022, et l'on a pu les neutraliser par environ 3 p. 100 de la *liquor potassæ*.

M. Pasteur a prié l'Académie de nommer une commission chargée de faire un rapport sur le fait qui est en discussion entre M. Bastian et lui. La commission se compose de MM. Dumas, Milne-Edwards et Boussingault. M. Bastian s'est mis à la disposition de cette commission. Nous publierons le rapport qui sera présenté à l'Académie des sciences.

Extrait d'un rapport fait au nom de l'Académie des sciences, sur les mesures à prendre contre le Phylloxera, dans les régions non envahies, ou qui commencent à l'être; par une commission composée de MM. Dumas, Milne-Edwards, Duchartre, Blanchard, Pasteur, Thénard, Mangon et Bouley, rapporteur.

La commission a résumé, dans l'avis suivant adopté par elle à l'unanimité, les mesures qui lui paraissent le mieux convenir pour répondre aux questions qui ont été posées par le ministre de l'agriculture et du commerce. La commission est d'avis qu'il y a lieu :

1° D'interdire l'exportation des ceps de vigne hors des régions phylloxérées;

2° D'interdire l'introduction et la plantation des ceps de vignes phylloxérées dans les régions non atteintes;

3° De détruire tout point d'attaque se manifestant sur une région non envahie, par l'arrachage profond des vignes et de leurs racines et en brûlant sur place les bois, les feuilles, les racines et les échalas; enfin par la désinfection énergique du terrain;

4° De désinfecter le sol et les ceps dans le périmètre suspect qui environne la place défrichée;

5° De désinfecter les ceps dans un périmètre de précaution autour du précédent. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Crayon d'iodoforme.

	gr.
Iodoforme finement pulvérisé	10,00
Gomme arabique pulvérisée	0,50
Mucilage	Q. S.

On donne au mélange une consistance pilulaire, et on le divise en 10 cylindres égaux, de 4 centimètres de longueur, que l'on sèche à l'air et que l'on conserve ensuite à l'abri de la lumière.

Ces crayons sont employés par le Dr Gallard dans le traitement des ulcérations superficielles du col utérin. Le crayon est introduit dans le col, et y est maintenu à l'aide d'un tampon d'ouate. (*Un. médic.*)

Potion antispasmodique extemporanée.

Essence de menthe	1 gramme.
Alcool à 80°	6 grammes.
Laudanum de Sydenham	10 —
Éther sulfurique	30 —

Mélangez par agitation dans un flacon bien bouché.

Dix gouttes de ce mélange, ajoutées à une cuillerée à bouche d'eau, représentent 15 grammes de *Potion antispasmodique.* Cette formule, indiquée par Hermont, peut être utilisée dans les approvisionnements de guerre.

(*Dict. de médec. et de chirurg.*)

Sirop apéritif.

Élixir de coca	50 grammes.
Élixir de longue vie	10 —
Sirop d'écorces d'oranges amères	340 —

Ce sirop se prescrit à la dose de 30 à 60 grammes le matin à jeun. (*Revue de thérap.*)

Liquide hémostatique Pagliari-Pollaci.

Alun	8	grammes.
Sel marin	20	—
Eau saturée par l'ébullition des principes solubles contenus dans $\frac{1}{5}$ de son poids de benjoin.	70	—

Mélangez.

Ce liquide possède des propriétés hémostatiques et une action antiseptique notable. (*Ann. de chimie de Polli.*)

Nouvelle formule pour l'ingestion de l'acide salicylique (Dr Duffey).

L'administration de l'acide salicylique continuant à être l'objet de nombreux essais, nous recueillons toutes les formules proposées dans le but de faciliter l'ingestion de ce nouvel agent thérapeutique. Quand la période transitoire que nous traversons en ce moment sera franchie, nous avons l'intention de soumettre à des expériences comparatives les nombreux documents que nous rassemblons et d'asseoir sur des bases moins incertaines cette question de pharmacologie.

Voici une nouvelle formule donnée par M. Duffey, médecin de Mercer's Hospital :

Acide salicylique pur et cristallisé	8	grammes.
Acétate d'ammoniaque (solut. Brit. pharm.)	60	—
Eau	480	—

M. S. A.

Afin de dissimuler la saveur et de faciliter la tolérance, il est bon d'aromatiser avec l'alcoolature de zeste de citron. Cette potion est prise toutes les heures par huitième dans le rhumatisme articulaire aigu.

(*Brit. Med. Journ.*, nov. 1876, p. 587.)

Collodion hémostatique (C. Paresi).

Collodion officinal	100	grammes.
Acide phénique	10	—
Tannin	5	—
Acide benzoïque	3	—

Collodion anesthésique (P. Michaut).

	gr.
Hydrure d'amyle	30,00
Collodion officinal	30,00
Aconitine	0,05
Vératrine	0,30

Collodion abortif des pustules varioliques (Dujardin-Beaumetz).

	gr.
Collodion	15,00
Huile de ricin	30,00
Sublimé	0,30

(*P. Michaut. Thèses de la Faculté,* 1876.)

Mixture contre la métrorrhagie (Dr Halton).

Liqueur de strychnine (formule suivante)	5cc
Acide nitrique dilué à 1/10	7cc
Teinture de gentiane	15cc
Liqueur d'Hoffmann	10cc
Eau	125cc

Prendre une cuillerée à bouche de cette mixture après les repas. (*Dublin Journ. of med. science.*)

Liqueur de strychnine. (Voir la formule précédente.)

Strychnine cristallisée	0.24 centigr.
Acide chlorhydrique	n° 6 gouttes.
Alcool	10cc
Eau distillée	20cc

(*Dublin Journ. of med science.*)

Poudre contre le coryza (Dr Geneuil).

	gr.
Bromure de camphre finement pulvérisé	2,00
Poudre d'iris de Florence	4,00
Tannin	0,10

Mêlez. — Prendre quelques prises de cette poudre dans la journée. (*Revue de thérapeutique.*)

Glycéré contre l'eczéma (Dr T. Guyon).

Sous-nitrate de bismuth.	5	grammes.
Oxyde blanc de zinc.	5	—
Glycéré d'amidon.	60	—

Mêlez. — Recommandé contre l'eczéma et l'intertrigo.

(*Union médic.*)

Pommade contre la fissure à l'anus.

Iodoforme finement pulvérisé.	4	grammes.
Axonge benzoïnée.	20	—

Mêlez. — Introduire dans l'anus, après chaque garde-robe, une mèche enduite de cette pommade, et la maintenir jusqu'à la garde-robe suivante. (*Revue de thérapeutique.*)

Dosage de quelques principes immédiats médicamenteux.

Voici deux tableaux qui peuvent rendre quelques services, en évitant aux médecins des dosages exagérés et partant dangereux, et en avertissant le pharmacien chargé d'exécuter une formule d'une erreur probable ou possible dans une prescription. Le premier comprend les substances dont la dose maximum n'atteint pas 1 centigramme en 24 heures, le second celles qui sont données par centigrammes.

1° *Dosage par milligrammes.* (Dose maxima en vingt-quatre heures.)

Atropine.	0,001 milligr.	à	0,004	milligr.
Sulfate d'atropine.	0,001	à	0,004	—
Digitaline.	0,002	à	0,010	—
Aconitine cristallisée (Duquesnel).			1/4 milligr.	—
Toutes les quatre heures jusqu'à.			0,002	—
Ésérine.	1/4 milligr.	à	0,002	—
Hyosciamine.	0,002	à	0,005	—
Daturine.	1/2 milligr.	à	0,003	—
Curarine.	1/4	à	0,002	—
Nicotine.	1/2	à	0,003	—

Nous nous bornons à mentionner les trois dernières bases, la

première n'étant autre que l'atropine et les deux autres ayant été seulement l'objet de quelques essais douteux dans le traitement du tétanos et de la rage.

2° *Dosage par centigramme.* (Dosage maximum en vingt-quatre heures.)

Morphine et ses sels.	0,01 à 0,10	centigr.
Codéine.	0,02 à 0,10	—
Narcéine.	0,03 à 0,15	—
Caféine.	0,20 à 0,50	—
Santonine.	0,05 à 0,30	—
Conicine ou cicutine.	0,01 à 0,10	—
Vératrine.	0,01 à 0,03	—
Strychnine (sulfate).	0,01 à 0,03	—
Haschischine.	0,02 à 0,10	—

(*Tribune medicale.*)

J. R.

Note sur l'emploi des sucres azurés à l'outremer dans certaines préparations pharmaceutiques; par M. BALLAND, pharmacien-major.

Mon attention fut appelée à différentes reprises sur une odeur particulière, désagréable, que présentait parfois, après quelques heures de préparation, la limonade commune du Codex. A la suite d'une longue et minutieuse investigation, je reconnus que cette odeur provenait de la qualité du sucre employé. Ce sucre cependant avait l'aspect d'un bon sucre raffiné. Au premier abord sa solution dans l'eau semblait complète, mais à la longue, elle ne tardait pas à déposer sur les parois du vase une mince couche bleuâtre constituée par une poudre extrêmement ténue. Cette poudre isolée par le filtre a présenté ultérieurement tous les caractères classiques de l'outremer artificiel : insolubilité dans l'eau et l'alcool, inaltérabilité à l'air, fusibilité à une haute température, décoloration instantanée, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, au contact de l'acide sufurique dilué.

C'est donc à la décompostion lente, par les acides du citron,

de l'outremer servant à l'azurage du sucre qu'il faut rattacher le fait signalé plus haut.

Dans la préparation des sirops par coction et clarification à l'albumine, l'outremer est entièrement entraîné avec les écumes, mais il n'en est pas de même pour les sirops préparés par simple solution à froid ou au bain-marie couvert. Le passage à travers l'étamine ne suffit point pour retenir cette substance; il faut avoir recours au filtre en papier.

De là résulte la nécessité de filtrer au papier les sirops acides obtenus par simple solution, tels que ceux de goudron, de Tolu, de citrons, de groseilles, de mûres, de vinaigre simple et framboisé (1), ou mieux, de rejeter de ces préparations et d'autres, comme la limonade commune, l'emploi des sucres azurés à l'outremer.

Falsification du beurre par des corps gras d'origine animale; par M. le docteur P. JAILLARD, pharmacien principal en chef de la division d'Alger.

On introduit souvent dans le beurre du suif de veau, de l'axonge, de la margarine, etc. Pour reconnaître cette fraude, divers moyens ont été recommandés, mais à mon avis, aucun d'eux ne satisfait complétement l'expert et ne le conduit à un résultat exact. J'ai eu recours tout récemment à un procédé que je n'ai trouvé consigné nulle part et que je crois utile de signaler succinctement.

Simple et facile, ce moyen repose sur les caractères microscopiques que présentent les éléments du beurre frais ou en mottes, et ceux des corps gras d'origine animale avec lesquels on peut le sophistiquer. En effet, les premiers, examinés avec un grossissement de 450 diamètres, se montrent sous la forme de globules de dimensions variant entre $0^{m},001$ à $0^{m},01$ de diamètre, tandis que les autres, au contraire, apparaissent sous

(1) Le Codex recommande bien cette pratique pour les sirops de goudron et de Tolu, mais non pour les autres.

la forme d'arborisations cristallines, ce qui tient à ce que, pour servir à un pareil usage, ils ont dû subir préalablement la fusion.

Dès lors, s'agit-il de déterminer si le beurre a été falsifié avec des corps gras étrangers? Il suffit d'en placer une parcelle entre deux plaques de verre appropriées et de la soumettre à un examen microscopique. Si le produit est pur, on n'aperçoit sous le champ de l'instrument que des globules gras; s'il est falsifié, on reconnaît, au milieu des globules gras, des arborisations cristallines en plus ou moins grande quantité et qui constituent un caractère incontestable de la falsification du beurre par les corps gras.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 7 MARS 1877.

Présidence de M. Marais.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro des *Archiv der Pharmacie Zeitschrift des Deutschen Apotheker vereins;* deux numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen Oesterreichischen Apotheker vereins;* un numéro du Bulletin de la Société de Bordeaux; un numéro de l'Union pharmaceutique; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; un numéro de l'Art dentaire; un numéro du Moniteur thérapeutique; un numéro de la Pharmacie de Lyon; deux numéros du Viticole; un numéro du Bulletin de la Société royale de pharmacie de Bruxelles; deux numéros du *Pharmaceutical Journal;* un numéro du Bulletin commercial; un numéro du programme des prix proposés pour 1877 par la Société industrielle de Rouen.

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de M. Plauchud, pharmacien à Forcalquier, qui remercie la Société de l'avoir nommé membre correspondant; une note de MM. Cazeneuve et Caillol sur l'extraction de la pipérine par le même

procédé qui leur a servi à l'extraction de la caféine; une note de M. Hooxman, pharmacien, à Rotterdam, sur la prépatation du tannate neutre de quinine.

M. Husson, pharmacien à Toul, adresse une nouvelle note sur le moyen de reconnaître la coloration artificielle des vins. Il insiste sur ce point que non-seulement les matières colorantes étrangères ne sont pas entraînées par le sulfate de plomb formé par additions successives d'alun et d'acétate de plomb, mais qu'elles sont modifiées dans leur teinte par les acétates de potasse et d'alumine qui se forment. A l'appui sont jointes des bandes de papier Berzélius colorées par des vins dont la teinte avait été rehaussée par des mauves, des roses trémières et du bois de campêche.

Une note de M. Bretet, pharmacien, à Cusset, présentée par M. E. Baudrimont, sur l'altération de la liqueur de Fowler. Le dosage par une solution d'iode titrée lui a fait constater des différences sensibles qui n'ont pas lieu dans une solution aqueuse d'arsénite de soude. Pour une différence de 1 gramme d'acide arsénieux, le dépôt formé dans le flacon ne s'est cependant élevé qu'à 4 centigrammes. M. Marais fait ressortir l'importance de cette note qui vient à l'appui d'observations analogues dues à M. Menières d'Angers.

M. Yvon pense qu'en général la liqueur de Fowler des pharmacies est employée avant d'avoir pu s'altérer. M. P. Vigier dit que pour obvier à cet inconvénient il a pris le parti de remplacer l'alcoolat de mélisse de la liqueur de Fowler par de l'alcool pur.

M. Marty offre un échantillon d'écorce de Mancône fournie par un Dettarium.

M. Stanislas Martin présente à la Société une substance nommée Sebo de Palo, très-employée comme insecticide au Brésil, où elle remplace l'onguent mercuriel. C'est une substance grasse retirée d'une graine.

La Société reçoit une lettre de M. Gilles, président de l'Association générale pharmaceutique de Belgique, relative à la Pharmacopée universelle. Cette lettre est accompagnée de plusieurs exemplaires du rapport fait sur la même question par

M. Gilles au Congrès médical de Bruxelles en 1875. Cette question est renvoyée à l'examen du Bureau.

M. Schaeuffèle présente de la part de M. Constantin, correspondant de la Société, un échantillon d'acide borique contenant une quantité notable de plomb. M. Constantin fait des recherches pour savoir à quelle cause est due la présence de cet agent toxique et appelle l'attention de la Société sur les graves dangers que présenterait l'emploi de cet acide borique dans les préparations pharmaceutiques.

MM. Poggiale et Coulier présentent pour le titre de membre correspondant M. Balland, pharmacien-major en Algérie.

M. Lefort dépose sur le bureau de la Société un certain nombre d'exemplaires de son rapport sur une instruction pour une mission scientifique au Japon.

M. Yvon expose avec détails un procédé de dosage de l'urée dans le sang (1).

La Société termine ensuite la discussion des formules des médicaments nouveaux (2).

M. A. Petit ayant préparé par évaporation dans le vide de la pilocarpine incolore et du chlorhydrate de pilocarpine en cristaux blancs, a étudié l'action de la pilocarpine sur la lumière polarisée. En solution chloroformique elle donnerait $\alpha^j = +127°$; en solution alcoolique $\alpha^j = +103°$, et en solution dans l'eau distillée à l'état de chlorhydrate $\alpha^j = +83°,5$. Le chlorhydrate séché longuement à 100° lui a donné 15,5 p. 100 de Cl, ce qui correspondrait à 191 pour l'équivalent de la pilocarpine et ne s'accorderait nullement avec la formule $C^{46}H^{34}Az^4O^8,8HO = 502$ attribuée à ce corps par M. Kingzett.

La Société se forme ensuite en comité secret pour entendre le rapport de M. Yvon sur le prix des Thèses, et décide que ce prix sera décerné pour l'année 1876 à la thèse de M. Galippe, ayant pour titre : *Étude toxicologique sur l'empoisonnement par la cantharidine et par les préparations cantharidiennes.*

---

(1) La note de M. Yvon sera insérée prochainement dans ce recueil.

(2) Nous publions plus loin cet important travail.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Épuration des eaux par le sol. — Enquête sur l'épuration et l'utilisation des eaux d'égout. — Rapport de M. Schlœsing. (Extrait.)

(Suite) (1).

Évacuation des eaux.

Il y a des terres, comme celles du pays de Caux, qui sont placées sur des sols filtrants très-élevés au-dessus des eaux souterraines; toute précaution prise dans ces terres, en vue de l'évacuation, serait superflue. Mais, le plus souvent, surtout quand la distribution atteint une certaine importance, il est indispensable d'ouvrir un chemin aux eaux épurées. C'est au drainage qu'on a recours; son établissement est évidemment nécessaire dans les terrains compactes reposant sur des sous-sols peu perméables, comme il y en a beaucoup en Angleterre. Sans lui, l'eau s'accumulerait dans le sol et remplirait les interstices réservés à l'air; dès lors seraient supprimées à la fois l'aération, la combustion des matières organiques, et par suite l'épuration; la putréfaction s'emparerait du terrain. La nécessité de drainer s'impose encore dans des cas où l'on pourrait s'en croire dispensé, par exemple lorsqu'un terrain graveleux, essentiellement filtrant, est placé sur un fond imperméable : les eaux d'infiltration rassemblées sur ce fond s'écoulent selon sa pente en filtrant à travers les matériaux du sol : or, si l'inclinaison est faible, si la distance à parcourir est considérable, si la distribution à la surface est faite avec l'abondance que la nature du terrain semble autoriser, il se forme une nappe souterraine qui augmente d'épaisseur jusqu'à ce qu'elle ait pris une pente suffisante pour son écoulement. La hauteur du sol épurateur peut être ainsi diminuée et devenir trop faible pour assurer l'épuration complète.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV, p. 207.

En résumé, entretenir le plus possible l'aération du sol; distribuer l'eau régulièrement, c'est-à-dire en même quantité et à des intervalles de temps égaux, de manière que sa descente à travers le sol dure au moins le temps voulu pour son épuration; prendre, quand cela est nécessaire, des dispositions pour l'évacuation de l'eau, afin de ne jamais l'accumuler dans le sol : telles sont les conditions d'une bonne épuration.

Détermination du pouvoir épurateur d'un sol.

Ce pouvoir doit toujours être déterminé par une expérience directe. C'est au docteur Frankland qu'on doit la méthode usitée en pareil cas.

Un tube vertical de 25 à 30 centimètres de diamètre sur 2 mètres de long, et dont l'extrémité inférieure s'appuie sur du gravier contenu dans un bassin, est rempli avec la terre dont il s'agit de reconnaître le pouvoir. Chaque jour, on verse sur la terre un volume connu et constant d'eau d'égout, assez faible pour que l'épuration soit parfaite, et l'on continue le même régime pendant plusieurs semaines, et ainsi de suite, en augmentant toujours la dose, jusqu'à ce que l'analyse des liquides filtrés annonce qu'on a atteint la dose maxima à partir de laquelle l'épuration est imparfaite. La capacité du tube étant d'ailleurs connue, on calcule sans peine la dose correspondant à un mètre cube de terre. M. Frankland a montré ainsi que :

1 mètre de sable épure par jour 25 et même 33 litres d'eau d'égout de Londres;

1 mètre de sable mêlé de craie épure par jour les mêmes quantités d'eau.

Des terres sableuses, argileuses, tourbeuses, lui ont fourni des résultats égaux ou supérieurs.

Dans des essais de ce genre, il importe que la terre mise en expérience représente fidèlement le sol dont il s'agit de mesurer le pouvoir épurateur. Or, le plus souvent, ce sol n'est pas homogène : il se compose de plusieurs couches de composition différente. Il faut que chacune de ses couches occupe sa place dans l'appareil, comme si l'on avait découpé dans toute l'é-

paisseur du sol un cylindre de terre vertical et qu'on l'eût transporté dans un tube.

Quand l'expérience a appris combien de litres d'eau peuvent être épurés par 1 mètre cube de terre, on en déduit sans peine les données qu'il importe de posséder, savoir : la quantité d'eau qu'un hectare peut recevoir par jour ou par an, et le temps pendant lequel l'eau demeure suspendue dans le sol, c'est-à-dire le temps nécessaire pour l'épuration.

Par exemple, 1 mètre cube de sable épure par jour, dans les expériences de M. Frankland, 25 litres d'eau d'égout de Londres;

Donc, dans un sol pareil, ayant 2 mètres d'épaisseur, chaque mètre superficiel pourra recevoir 50 litres d'eau par jour, soit, pour un hectare, 500 mètres cubes par jour et 182,000 mètres cubes par an.

D'autre part, soit 150 litres la quantité d'eau qu'un mètre cube de sol égoutté peut retenir (ce nombre est facile à déterminer expérimentalement, en pesant le tube plein de terre sèche avant l'introduction de l'eau et le repesant de nouveau après mouillage et égouttage).

Puisque 1 mètre épure par jour 25 litres,

Et qu'il en retient suspendus 150,

L'eau y demeure $\frac{150}{25} = 6$ jours.

Tel est le temps strictement suffisant pour l'épuration, dans le cas présent.

Autre exemple :

MM. les ingénieurs de la Ville de Paris ont fait passer journellement 10 litres d'eau d'égout sur 1,280 litres de terre de Gennevilliers, formant dans une caisse un prisme de 2 mètres de haut sur $0^{m},80$ de large.

L'épuration a été complète.

Ces 10 litres par jour donnés à 1,280 litres de terre représentent :

$7^{lit},81$ par jour donnés à 1 mètre cube,

Soit $15^{lit},6$ à chaque mètre superficiel d'un sol pareil ayant 2 métres de profondeur,

Soit 156 mètres cubes par jour à 1 hectare,

Soit 57,000 mètres cubes par an à 1 hectare.

Quel est le temps employé par l'eau à parcourir les 2 mètres de hauteur du sol?

A 1 mètre superficiel correspondent 2 mètres de terre retenant 300 litres, et chaque mètre superficiel reçoit par jour 15^{lit},6.

Temps : $\frac{300}{15,6}$ = 19 jours.

MM. les ingénieurs de la Ville n'ont pas essayé des doses supérieures à 10 litres pour déterminer, selon la méthode de M. Frankland, la dose-limite au delà de laquelle l'épuration ne serait plus complète. Il en résulte que la dose annuelle de 57,000 mètres cubes par hectare ne peut être envisagée comme une dose maxima pour la terre de Gennevilliers; par la même raison, les 19 jours trouvés par le calcul ci-dessus ne sont pas un temps minimum de séjour de l'eau dans le sol.

La détermination du pouvoir épurateur d'un sol par le procédé de M. Frankland a permis à des praticiens anglais de calculer, en plusieurs occasions, la surface qu'ils devaient consacrer à l'épuration d'un volume d'eau d'égout produit journellement par une ville. Quand on transporte ainsi dans la pratique un résultat acquis dans le laboratoire, il faut toujours se rappeler que l'application en grand ne saurait réaliser les conditions de régularité dans les intermittences des arrosages et dans les doses, qu'il est facile d'observer dans l'expérience en petit. Les doses maxima déterminées dans le laboratoire doivent donc subir une réduction; néanmoins, même en faisant une part très-large aux imperfections inévitables de la pratique, c'est-à-dire en forçant l'étendue du terrain destiné à l'épuration, on est arrivé, en Angleterre, à faire épurer sur des surfaces limitées des quantités considérables d'eau d'égout, s'élevant jusqu'à 200,000 mètres cubes par an et par hectare.

L'application la plus connue du procédé d'épuration par filtrage à travers le sol est celle qui a été faite par M. Bailey-Denton, Merthyr-Tydfil, en 1870, et dont les résultats ont été vérifiés par MM. Frankland et Morton. L'irrigation est pratiquée à raison de 180 à 240,000 mètres cubes par hectare et par an; le sol filtrant à une profondeur de 2 mètres; c'est une argile placée sur du gros gravier; l'épuration est aussi complète qu'on le peut désirer. Sans doute la dose maxima qu'un

sol peut épurer varie selon sa composition et sa richesse en terreau; celui de M. Merthyr-Tydfil est probablement l'un des plus favorisés sous ce rapport. Il n'en est pas moins constant qu'en Angleterre, *quand il s'est agi simplement d'épurer les eaux d'égout par filtration à travers le sol*, la dose annuelle a été comprise entre 80 et 200,000 mètres cubes par hectare, le sol ayant une épaisseur utile de 1m,8 à 2 mètres.

En recueillant ces renseignements divers sur le pouvoir épurateur du sol, la commission s'est proposé principalement de former son opinion sur les quantités d'eau d'égout que peuvent épurer les terrains de la presqu'île de Gennevilliers et ceux fort analogues par leur constitution que l'avant-projet à l'enquête destine à l'irrigation. Les expériences faites d'après la méthode Frankland, à l'usine de Clichy, montrent qu'un hectare de sol de Gennevilliers peut épurer complétement 57,000 mètres cubes d'eau; mais ce chiffre n'est point une limite supérieure. D'autre part, les expériences de M. Frankland assignent, même aux sols graveleux, un pouvoir épurateur beaucoup plus élevé. Aussi la commission se croit autorisée à admettre avec une entière certitude que le sol de Gennevilliers, pris sous une épaisseur utile de 2 mètres, peut épurer 50,000 mètres cubes d'eau d'égout de Paris par hectare et par an, pourvu que toutes les conditions d'intermittences rapprochées et régulières et d'évacuation des eaux soient remplies. Il est très-probable que cette dose de 50,000 mètres cubes pourrait être dépassée sans inconvénient; néanmoins, la commission la considère comme une dose maxima imposée aujourd'hui par le manque de surface irrigable et qu'il conviendra d'abaisser dès qu'une étendue suffisante de terrain le permettra.

Le rapport vient d'insister sur les conditions théoriques de l'épuration des eaux par le sol, sans se préoccuper des moyens à mettre en œuvre pour pratiquer le déversement des eaux à la surface du sol, c'est-à-dire l'irrigation. En effet, la commission n'a pas à enseigner des détails d'exécution; mais il lui appartient encore de signaler une différence importante que présentent, au point de vue spécial de l'épuration, les divers systèmes en usage.

Lorsque de l'eau d'égout est déversée par une rigole sur une

surface peu inclinée et dressée, comme celle d'un pré, elle se divise en deux parts : l'une qui pénètre dans le sol, l'autre qui court à la surface et va s'écouler à l'extrémité de la pièce arrosée. Le rapport entre les deux parts dépend du degré de perméabilité du sol, de son inclinaison, de son étendue. L'eau infiltrée dans le sol rentre, quant à l'épuration, dans le cas général qui vient d'être longuement étudié; celle qui n'est point absorbée se trouve dans des conditions nouvelles : la surface du sol, entrant en contact avec elle, lui prend, en vertu de son pouvoir absorbant, une partie de ses principes solubles, minéraux et organiques. L'eau s'épure donc, mais cette épuration est imparfaite, parce que le pouvoir absorbant est lui-même imparfait et que d'ailleurs la combustion lente, véritable agent de l'épuration, n'a pas le temps de produire un effet sensible. Aussi convient-il de diriger l'eau d'une première pièce sur une deuxième, puis sur une troisième, s'il est possible. Il y a, du reste, une foule de degrés d'épuration dans ce mode d'irrigation, selon les conditions dans lesquelles elles sont exécutées, et il ne manque pas d'exemples d'épuration très-satisfaisante obtenue de la sorte; mais, en thèse générale, la filtration à travers le sol donne des résultats plus sûrs, plus complets, parce qu'elle met en œuvre à la fois le pouvoir absorbant du sol et la combustion lente des matières organiques; elle peut épurer aussi, dans le même temps, des volumes d'eau beaucoup plus considérables. A. B.

Coloration verte des légumes conservés, par les sels de cuivre. Empoisonnement par les sels de cuivre.

Le conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine a chargé l'un de ses membres, M. Pasteur, de rechercher si les conserves de petits pois étaient colorées par des sels de cuivre.

Sur quatorze boîtes de conserves de petits pois prises au hasard et achetées chez les marchands des grands quartiers de Paris, dix renfermaient du cuivre, et quelquefois jusqu'à $\frac{1}{10,000}$ environ du poids total de la conserve, abstraction faite

du liquide qui baigne les petits pois. Le cuivre se fixe particulièrement à l'état insoluble dans la matière solide des petits pois, notamment sous l'enveloppe corticale extérieure.

On reconnaît facilement, à la simple inspection, si des conserves de petits pois renferment du cuivre. Elles ont alors la teinte verte des petits pois naturels. Les conserves qui n'en renferment pas ont une teinte jaunâtre non mélangée de vert. Il n'existe pas en effet dans l'industrie des conserves alimentaires, telles que les petits pois et les haricots, de procédé qui permette de leur donner une teinte verte plus ou moins prononcée, sans addition d'un sel de cuivre.

M. Pasteur ayant signalé au Conseil de salubrité et à l'Académie des sciences les dangers de cette fraude pour la santé publique, M. Vulpian a fait remarquer que, d'après les nombreuses expériences de divers observateurs et notamment de M. Galippe, les sels de cuivre sont certainement nuisibles, mais ne produisent pas l'empoisonnement, comme l'arsenic et le plomb, par exemple. Il semble, dit-il, démontré aujourd'hui que les sels de cuivre peuvent s'accumuler dans l'économie, rendre verts les cheveux et la peau sans déterminer un empoisonnement chronique ; administrés à petites doses, ils ne paraissent pas exercer une influence fâcheuse sur la santé. Mais l'action toxique de ces composés est incontestable, lorsqu'ils sont administrés à haute dose. Les expériences de M. Galippe n'autorisent pas à affirmer que même à haute dose les sels de cuivre ne déterminent pas la mort (1).

Dans une note présentée à l'Académie des sciences, M. Bergeron a rappelé que dans un mémoire couronné par l'Institut, il a prouvé qu'à petites doses, les sels de cuivre n'empoisonnent pas ; « mais si poussant, dit-il, jusqu'à l'extrême les conclusions du mémoire de M. Galippe, on prétend avec lui que les sels de cuivre ne sont pas des poisons, appuyé sur l'expérience, sur l'observation des faits, sur l'opinion unanime de tous

---

(1) M. Galippe a déclaré tout récemment que les sels de cuivre administrés à haute dose n'empoisonnent pas. Il est très-désirable que les résultats obtenus par divers observateurs soient vérifiés par une commission composée d'hommes compétents.

ceux qui, en France ou à l'étranger, se sont occupés de médecine légale, préoccupé des intérêts de la justice et de la santé publique, ne voulant pas que l'on se croie désormais autorisé à laisser le vert-de-gris se mêler aux aliments, nous opposons à une affirmation dangereuse le démenti le plus formel. »

MM. Feltz et Ritter ont fait des expériences sur l'empoisonnement aigu par le sulfate de cuivre, et ils ont observé les faits suivants : 1° Des grenouilles sont mortes au bout de douze à quinze heures dans une solution au centième de sulfate de cuivre. 2° Deux pigeons ayant ingéré, l'un $0^{gr},10$, l'autre $0^{gr},15$ de sulfate de cuivre, sont morts également au bout de six à douze heures. 3° Cinq lapins ayant reçu 1 gramme, $0^{gr},50$, $0^{gr},35$ et $0^{gr},25$ ont succombé dans un laps de temps variant entre trois et douze heures. 4° Huit chiens ont reçu par injection dans l'estomac de $0^{gr},75$ à $19^{gr},5$ de sulfate de cuivre, qui ont provoqué des vomissements pendant deux ou trois heures. Dès le lendemain, la plupart de ces animaux ont repris leur appétit ordinaire. Les auteurs n'ont observé que chez deux chiens des vomissements bilieux et sanguins; l'un est mort, l'autre est complétement remis. A l'autopsie du chien mort, on a trouvé une très-vive irritation de la muqueuse gastro-intestinale. 5° On a injecté à différentes reprises dans l'estomac de cinq chiens de $4^{gr},50$ à $21^{gr},50$ de sulfate de cuivre. Aucun de ces animaux n'a succombé. D'après ces expériences, le sulfate de cuivre ne peut être regardé comme un agent inoffensif, mais il ne provoque pas d'accidents mortels dans l'immense majorité des cas (1).

En supposant que le cuivre soit moins vénéneux qu'on ne l'a supposé jusqu'à présent, l'introduction des sels de cuivre dans les conserves alimentaires doit être considérée comme une tromperie. Elle n'a pas d'autre but, a dit M. le général Morin, que de flatter l'œil de l'acheteur en donnant au produit une apparence factice et trompeuse de fraîcheur. Il convient donc, comme l'ont proposé tous les hygiénistes, de proscrire

(1) MM. Feltz et Ritter viennent de présenter à l'Académie des sciences une nouvelle note intéressante sur l'empoisonnement aigu par l'acétate de cuivre. Nous la publierons prochainement.

d'une manière absolue le traitement des conserves alimentaires par les sels de cuivre.

M. Dumas avait dit dans la même séance de l'Académie des sciences que la coloration artificielle des vins est une tromperie sur la qualité de la marchandise et que les marchands de vins seraient sans doute peu empressés d'écrire sur leurs tonneaux : *Vin fuchsiné*. Sous l'impression de ces paroles, M. Pasteur a ajouté que la coloration en vert des petits pois par les sels de cuivre ne pourrait être tolérée qu'à la condition d'obliger le fabricant et le vendeur d'inscrire sur leurs boîtes : *Conserves de petits pois verdis par les sels de cuivre*. Dans ce cas, la tolérance reviendrait à la prohibition absolue, car personne ne voudrait faire usage d'un pareil aliment. P.

VARIÉTÉS.

Sur la réaction spéciale d'une urine diabétique ; par M. E. Külz (de Marbourg) (1). — M. Külz, consulté par un diabétique, âgé de 24 ans, qui se croyait guéri, procéda à l'analyse de son urine.

A l'épreuve de Trommer, conduite suivant la méthode ordinaire, l'urine additionnée de la solution cupro-alcaline et portée à l'ébullition se décolora comme le font en semblable circonstance les urines parfaitement normales. Le liquide était transparent, avait laissé déposer des phosphates, mais il n'y avait pas trace d'oxydule de cuivre.

Un essai avec une liqueur de Fehling, fraîchement préparée, donna les mêmes résultats.

Ces analyses furent recommencées à diverses reprises, en présence de plusieurs personnes et en prenant toutes les précautions; il n'obtint jamais d'autre réaction.

Alors M. Külz fit une nouvelle expérience. Il prit seulement deux gouttes de l'urine, qu'il étendit de 10 centimètres cubes

(1) *Berlin. Klin. Wochens.*, 25 octobre 1875, n° 43, p. 584. *Revue des sciences médicales.*

d'eau distillée, avant d'y ajouter la liqueur de Trommer. Cette fois-ci, immédiatement après l'ébullition, il vit se séparer un magnifique oxydule rouge de cuivre.

En même temps qu'il soumettait l'urine à ces réactifs, M. Külz l'éprouvait au polarimètre; or, chaque fois, cet instrument montra l'existence d'une proportion de sucre variable de 4,9 à 5, 8 p. 100.

Voici l'explication donnée par M. Külz de ce fait étrange, qu'il avait eu, d'ailleurs, l'occasion d'observer antérieurement :

Les subtances qui empêchaient la précipitation de l'oxydule de cuivre se sont trouvées paralysées après avoir dilué l'urine dans une grande quantité d'eau.

M. Külz préfère son procédé, qui est plus simple; mais il rappelle qu'on eût réussi de même en recourant à l'artifice proposé par M. Maly.

Ce dernier conseille de filtrer l'urine sur du charbon et d'essayer ensuite, avec la liqueur de Trommer, l'eau résultant du lavage de ce charbon.

Le charbon, en vertu de son pouvoir d'attraction, retient, outre d'autres corps, les matières colorantes de l'urine, l'acide urique et le sucre. L'eau qui a servi à laver le charbon dissout une partie du sucre adhérant au charbon. tandis que les matières qui entravaient la réaction sont plus difficilement solubles, semble-t-il.

L'importance de ce fait, au point de vue du diagnostic, n'échappera à personne. M. *Kühne* l'avait signalé dans sa *Chimie physiologique*. Il est, dit-il, des urines diabétiques qui ne laissent précipiter qu'une partie de l'oxydule, gardent l'autre en solution et même celles qui ne renferment que 1 1/2 p. 100 de sucre, peuvent ne donner lieu à aucun précipité.

C'est donc bien à tort que M. Seegen nie la justesse de l'observation de M. Kühne.

Culture du Cinchona aux Indes Anglaises.

Nous empruntons au dernier rapport du Dr King, sur les plantations du *Cinchona* dans le Sikkim anglais, les renseigne-

ments suivants, qui ont d'autant plus d'intérêt que pour la première fois depuis 17 ans, le produit a de beaucoup dépassé les dépenses et donné un véritable bénéfice. En effet, on a récolté 211,931 livres anglaises d'écorce sèche (presque tout du *Cinchona succirubra*), c'est-à-dire qu'on a dépassé les prévisions de 62,000 livres. Le rendement en écorce, abstraction faite de ce qui avait été obtenu lors des élagages et des éclaircissements faits dans les plantations, a été de 1272,5 livres anglaises par are dans une des plantations de Rungbee et de 2360,8 dans une autre. On compte en mars prochain avoir une récolte de 360,000 livres. Une partie de la récolte consistait, pour moitié environ, en écorce de racine contenant 8 p. 100 d'alcaloïdes, pour un quart en écorce de tronc renfermant 6 p. 100 d'alcaloïdes et pour le reste en écorce de branches.

Le nombre des pieds de *Cinchona succirubra* a augmenté de 290,000 pieds dans la plantation ancienne et l'on a préparé pour la nouvelle 125,000 pieds qu'on compte planter cette année. On a augmenté les cultures de 2,000 pieds de *Cinchona calisaga* élevés sous châssis ; mais on n'a pas fait de semis à l'air des 116,000 graines recueillies l'an dernier, l'expérience ayant démontré combien incertain est le produit des semences récoltées même sur les variétés les plus riches en alcaloïdes en raison de la facilité des hybridations. Quant au *Cinchona Pitayensis*, voisin du *Cinchona officinalis*, et dont on avait tenté l'introduction il y a cinq ans, tous les pieds ont dépéri. On doit remarquer que depuis longtemps déjà on avait constaté que le climat de Sikkim n'est pas favorable au *Cinchona officinalis*. On possède encore un assez grand nombre d'arbres des *Cinchona micrantha* et *Pahudiana*, mais comme ils ne donnent que des écorces sans valeur, on n'en a pas continué la culture.

Le procédé de récolte par décortication des arbres vivants n'a donné que de mauvais résultats dans le Sikkim, où les fourmis ont attaqué d'une manière désastreuse les arbres écorcés ; aussi y a-t-on renoncé. On a cependant reconnu que quelques arbres, qui avaient été écorcés en partie en 1874, ont refait leur écorce bien qu'ils n'eussent été protégés ni avec de

la mousse ou de la paille, ni d'aucune façon; mais la nouvelle écorce, après 18 mois, est à peine à moitié aussi épaisse que l'ancienne.

La récolte par arrachage, faite à l'imitation de ce qui se pratique dans le forêts de l'Amérique du Sud, a donné des produits plus riches en alcaloïdes, puisque d'après les analyses du chimiste du gouvernement indien, on a obtenu des écorces de racine jusqu'à 8 p. 100 d'alcaloïdes, c'est-à-dire plus que ne donnent les écorces du tronc qui ne contiennent guère que 7 p. 100 et même 6. Quant au procédé de l'abatage, il vaut mieux ne pas opérer par voie d'éclaircie, en alternant les pieds ou les lignes du Cinchona, parce que si l'on déblaye entièrement une surface de terrain, les rejetons qui se montrent plus tard sont toujours plus vigoureux, mieux portants et surtout plus nombreux sur un terrain dépouillé que s'il y reste des parties ombragées ; il suffit de prendre la précaution de *buter* les rejetons, pour les protéger de l'action du vent.

Sur les écorces recueillies l'an dernier, 92,400 livres ont été remises au chimiste du gouvernement pour en extraire l'élément fébrifuge, sorte de *quinium* qui peut rendre déjà de grands services aux Indes ; à la vérité il est moins actif que le sulfate de quinine, mais il est moins cher et donne de bons résultats dans la plupart des fièvres de l'Inde, qui présentent très-rarement la forme pernicieuse. (*Soc. of Art*, 9 février 1877.) J. L. S.

BIBLIOGRAPHIE.

L'olivier, l'olive, l'huile d'olive; par M. Coutance, professeur aux Écoles de médecine navale.

C'est avec plaisir que nous signalons aux lecteurs du *Journal de pharmacie et de chimie* un livre remarquable, publié par M. Coutance, professeur d'histoire naturelle médicale à l'École de Brest. Cet ouvrage, orné de 120 vignettes, est une monographie intéressante de l'olivier; c'est un travail riche de faits, de style et d'élégance. L'ouvrage de M. Coutance se distingue par un savoir brillant et substantiel.

Dans plusieurs chapitres destinés à l'histoire de l'olivier, l'auteur rappelle quelques-unes des époques du monde qui ont laissé la trace indélébile de leur passage; il étudie également les institutions des peuples de l'antiquité et l'influence qu'elles ont eue sur leurs destinées. Personnages, institutions, tout s'enchaîne dans le livre de M. Coutance.

La lecture attentive de cet ouvrage démontre une fois de plus que les connaissances d'histoire naturelle et de chimie forment dans la ligne pharmaceutique un tout indissoluble. Cette unité ou cette fusion donne de l'intérêt aux travaux des pharmaciens, et cette manière de voir trouve sa consécration dans la monographie de l'olivier.

Plusieurs années ont été employées à l'étude de l'arbre légendaire. Ce temps était nécessaire pour réunir, discuter, résumer le nombre considérable de documents que l'auteur a mis en œuvre pour mener à bonne fin un si remarquable travail; il fallait une grande intelligence de l'histoire naturelle et surtout ce style aimable qui distingue notre sympathique collègue.

Les faits si nombreux dont cette monographie est enrichie nous mettent presque dans l'impossibilité de les exposer même en résumé. Le lecteur jugera lui-même de la difficulté de condenser dans un article bibliographique le travail de M. Coutance.

Dans une très-intéressante préface, il a esquissé à grands traits l'importance qui s'attache à l'étude de l'olivier. Il s'est renseigné pour tracer l'histoire de l'arbre antique, symbole de la paix, près des auteurs sacrés ou profanes, anciens et modernes. Il a pu ainsi établir sa place dans les légendes de la vie des peuples et fixer la date du commencement de son rôle en Orient et en Grèce.

Le premier chapitre est enrichi, comme les autres, de nombreuses et curieuses vignettes ; une d'elles nous montre, à l'est de Jérusalem, au delà des flancs désolés de la vallée de Josaphat, la montagne sacrée des Oliviers. D'autres sont des copies fidèles des fresques de la catacombe de Saint-Agnès.

Dans cette première partie de l'ouvrage, l'auteur démontre que l'histoire de l'olivier est associée aux traditions des plus antiques nations. Fils de l'Orient, il a été le témoin de toutes

scènes religieuses qui se sont déroulées sous son ciel ardent et il a pénétré dans les symboles du christianisme comme dans les fables du paganisme.

M. Coutance, en développant l'étude de cet arbre, examine avec autorité la famille, les parentés de l'olivier, son origine, ses caractères, ses maladies, ses migrations, les régions qu'il habitait et qu'il habite encore. Les oliviers de Gethsemani, dit l'auteur, revivent dans ceux qui, portant le poids des années, ombragent encore la terre sainte des environs de Jérusalem. L'huile sacrée que les filles de Cécrops versaient dans la lampe qui veillait devant l'image de Minerve Poliade, brûle aujourd'hui dans des lampadaires en vermeil, sous le dôme de Saint-Pierre. Les bocages de l'Attique sont encore plantés d'oliviers comme au temps de Minerve. Comme autrefois, les plus beaux oliviers croissent dans les vallées de l'Andalousie. C'est ce grand fait de la permanence de l'espèce qui donne à l'olivier sa figure accentuée et sa personnalité vigoureuse.

Dans la seconde partie de l'ouvrage, M. Coutance examine le fruit de l'olivier, ses variétés, sa composition et ses usages. Il rappelle les observations intéressantes qui ont été faites sur la formation de l'huile dans le drupe. Il cite les travaux de M. de Luca, relatifs à la présence de la mannite dans les feuilles, les fleurs et les jeunes fruits. Cette curieuse observation établit l'indice de rapports naturels bien marqués avec les frênes qui sont de la même famille que l'olivier. D'après le chimiste italien, la matière verte accompagne la mannite dans les feuilles de l'olivier, comme dans les fruits, et ces deux substances disparaissent en même temps. La chlorophylle et la mannite se transformeraient-elles en huile dans le drupe? C'est là une question dont la science attend le dernier mot.

Après ces indications de chimie pure, l'auteur se plaçant sur le terrain des applications du fruit dans l'économie domestique, rappelle, dans un style digne de la verve spirituelle de Brillat-Savarin, les appréciations des gourmets sur le compte des olives.

La troisième et dernière partie est consacrée à l'étude de l'huile d'olive. L'extraction, la composition, les falsifications, les usages de ce produit sont étudiés avec beaucoup de soin.

M. Coutance signale les travaux qui ont été faits dans ces dernières années sur le traitement des tourteaux d'olives. La chimie aidant, on a poursuivi la matière grasse jusque dans les déchets ultimes et l'on est parvenu, grâce à l'emploi du sulfure de carbone, à en isoler une dernière catégorie d'huile impure, dont la quantité s'élève à 12 p. 100 du poids des marcs et pourrait même atteindre, assure-t-on, 28 p. 100.

En traitant ce sujet important pour l'industrie de nos départements méridionaux, M. Coutance cite le mémoire remarquable de M. Décugis, sur les résidus des graines oléagineuses. Passant ensuite à d'autres considérations, il rappelle les applications de l'huile d'olive dans le paganisme, dans la loi mosaïque et les différentes confessions chrétiennes. L'auteur termine son livre par des pages intéressantes sur les usages économiques, hygiéniques, industriels de l'huile d'olive.

Les amis de la science liront avec intérêt la monographie de l'olivier, œuvre marquée au coin d'une brillante érudition, riche d'observations et de faits. Le corps des officiers de santé de la marine accueillera avec plaisir le travail dû à la plume distinguée d'un savant professeur. B. Roux.

Mémoires de la Société des sciences, de l'agriculture et des arts de Lille, 4e série, 1876. Un volume de 502 pages.

Ce volume contient plusieurs travaux importants de MM. Savoye, Duvillier, Flamant, Corenwinder, Terquem et Trannin, Houzé, C. Violette et A. Scrive.

Précis de chimie analytique. Analyse quantitative; par le Dr A. Classen. Traduit par Francken et Le Brun. — Paris, 1876. Un volume in-8 de 348 pages, avec figures dans le texte. Prix : 6 francs. Librairie Savy, 77, boulevard Saint-Germain.

L'édition française de ce livre, particulièrement utile pour l'instruction pratique du laboratoire, est au niveau des progrès réalisés.

Académie de médecine. — Dans la séance du 6 mars dernier, M. le président a donné lecture d'une lettre de

Mme veuve Buignet, qui offre à l'Académie une rente de 1,500 francs pour honorer la mémoire de son mari, notre bien regretté collègue. Cette rente est destinée à fonder un prix annuel de 1,500 francs qui portera le nom de *prix Henri Buignet* et qui sera décerné à l'auteur du meilleur travail manuscrit ou imprimé *sur les applications de la physique et de la chimie aux sciences médicales.*

MM. Jaccoud, Luys et Lancereaux sont nommés membres de l'Académie de médecine.

École supérieure de pharmacie de Paris. — Mme Buignet a offert à l'École une rente de 1,000 francs destinée à fonder un prix annuel de *manipulations de physique.*

L'union scientifique des pharmaciens de France tiendra sa séance annuelle le vendredi, 6 avril, à une heure.

M. Debray est élu membre de l'Académie des sciences dans la section de chimie qui avait présenté la liste suivante de candidats : en *première ligne, ex æquo*; MM. Cloez, Debray et Friedel; en *deuxième ligne,* MM. Grimaux et Schützenberger; en *troisième ligne,* MM. Gautier, Jungfleisch et Salet.

M. Hébert est élu membre de l'Académie des sciences dans la section de minéralogie.

Faculté de médecine et de pharmacie de Lille. — M. Machelaert, pharmacien de première classe, est nommé préparateur de chimie minérale; M. Morel, licencié ès sciences physiques, est nommé préparateur de chimie organique; M. Ozil, pharmacien de première classe, est chargé des fonctions de bibliothécaire.

— La circonscription de cette Faculté, en ce qui concerne la délivrance des certificats d'aptitude aux grades d'officier de santé, de pharmacien, herboriste et sage-femme de deuxième classe, comprend les départements du Nord et des Ardennes.

— Les sessions d'examen des Écoles préparatoires de méde-

cine et de pharmacie situées dans les Académies de Douai et de Caen seront présidées par des professeurs de la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Lille.

École supérieure de pharmacie de Nancy. — M. Bleicher est nommé professeur d'histoire naturelle.

M. Descamps est nommé professeur de pharmacie.

L'Académie des sciences de Belgique vient de décerner une grande médaille d'or à M. Grimaux pour ses *recherches sur la série urique*.

MM. Bourgoin et E. Ferrand sont nommés officiers d'Académie.

M. Prunier est nommé chef des travaux pratiques à l'École de pharmacie de Paris, en remplacement de M. Jungfleisch.

MM. Dolbeau et Hervez de Chégoin, membres de l'Académie de médecine, viennent de mourir.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Le Gelsemium sempervirens, ses éléments constitutifs; par M. Sonnenschein (1). — M. C. Robbins (de New-York) a entrepris dans le laboratoire de M. Sonnenschein (de Berlin) des expériences qui démontrent que la substance fluorescente (2) désignée sous le nom d'acide gelséminique jouit de toutes les propriétés physiques de l'esculine du marronnier d'Inde (*Æsculus hippocastanum*) et qu'elle possède la même composition centésimale. L'identité des deux produits ne paraît plus douteuse.

D'autre part, la poudre de racine de Gelsemium a été épuisée par un mélange d'alcool et d'eau; l'extrait liquide concentré a

(1) *Pharmaceutical Journal*, sept. 1876.
(2) Voir ce recueil, 4e série, 1876, t. XXIII, p. 229.

déposé une matière résineuse, après quoi on l'a additionné d'acétate basique de plomb tant que ce réactif a donné un précipité.

Ce précipité plombique séparé, la liqueur a été débarrassée du plomb dissous par un courant d'hydrogène sulfuré, puis on l'a agitée avec de l'éther pour lui enlever les dernières traces d'esculine, enfin elle a été additionnée d'une petite quantité de potasse jusqu'à réaction alcaline. Il s'est déposé un léger précipité floconneux que l'on a recueilli sur un filtre et lavé avec une quantité d'eau modérée à cause de sa faible solubilité, puis ce précipité a été dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution filtrée et additionnée de potasse a été agitée pendant quelque temps avec de l'éther; ce liquide, décanté et spontanément évaporé à l'air, a laissé une substance transparente, incolore, ayant l'aspect d'un vernis, qui s'est rassemblée au fond du vase.

L'extrait alcoolique a fourni la proportion la plus considérable de cette matière.

La gelsémine, c'est le nom donné à cette matière, est amorphe, fusible au-dessous de 100° C. en un liquide presque incolore, décomposable à une plus haute température. L'eau en dissout très-peu, l'alcool la dissout plus aisément; l'éther et le chloroforme la dissolvent en grande proportion. Sa saveur est amère; sa réaction est très-alcaline. Elle possède les caractères d'un alcaloïde saturant bien les acides, mais dont les sels sont incristallisables.

La combinaison chlorhydrique évaporée sur l'acide sulfurique est en masses blanches au centre, rouges à la périphérie, et d'un bleu grisâtre sur les bords. Sa solution aqueuse concentrée est précipitée en blanc par le tannin; diluée, elle donne un précipité blanc par l'ammoniaque. Le chlorure d'or la précipite en jaune; l'iode en solution dans l'iodure de potassium donne un précipité floconneux d'un rouge brun, que la chaleur agglomère; l'iodure de mercure en solution dans l'iodure de potassium produit un précipité blanc qui se dissout à chaud. L'acide phosphomolybdique précipite la gelsémine en jaune; le bichlorure de platine forme avec elle une combinaison de couleur jaune citron soluble dans l'eau, surtout à chaud, et soluble dans l'alcool.

L'acide azotique concentré dissout l'alcaloïde pur en prenant

une coloration d'un jaune tirant sur le vert. L'acide sulfurique concentré produit d'abord le même effet, mais le mélange devient bientôt rouge brun, et, si l'on élève la température, d'un rouge foncé sale.

Si l'on ajoute du bichromate de potasse à la dissolution sulfurique, on observe, surtout à la ligne de contact, une couleur rouge cerise, qui passe peu à peu au violet, et au bleu verdâtre. En remplaçant le bichromate de potasse par l'oxyde céroso-cérique, on obtient une éclatante coloration rouge cerise, surtout au point de contact; une trace de gelsémine suffit pour produire cette réaction. La formule de la gelsémine $C^{22}H^{19}AzO^{4}$ a été déterminée à l'aide de ses composés chlorhydrique et platinique. La gelsémine donne la mort à un fort pigeon à la dose de 12 milligrammes.

Sur la fabrication du sucre de lait en Suisse; par M. A. Sauter (1). — Dans le canton de Lucerne on raffine chaque année 1,800 à 2,000 quintaux de sucre de lait, d'une valeur de 300,000 francs environ. Le prix en est plus élevé aujourd'hui que jadis, parce que la main-d'œuvre est devenue plus chère et la consommation plus grande. C'est principalement dans les pays à hautes montagnes (les cantons de Lucerne, de Berne, de Schwitz et même de Gruyères) que l'on évapore le petit-lait des fromageries pour envoyer le produit sec aux raffineries; dans ces localités élevées, le bois est à bon marché et l'on ne peut y utiliser le petit-lait à la nourriture des porcs. Le produit brut est dissous à saturation dans une chaudière de cuivre chauffée à feu nu, et la liqueur d'un jaune brun est passée sur un filtre, après quoi on la laisse cristalliser dans des cuves garnies de cuivre ou dans de longues auges. On plonge dans le liquide des copeaux de bois sur lesquels le sucre de lait le plus pur et le plus recherché vient se fixer et former des grappes cristallines. Le dépôt du fond des cristallisoirs est en plaques d'une moindre valeur. La cristallisation dure 10 à 15 jours; au bout de ce temps, on lave les cristaux à l'eau froide et on les dessèche.

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, mars 1876, et *Schweizerische Wochenschrift*.

Sur le borax dit octaédrique; par M. Arzruni (1). — Une solution de borate de soude qui cristallise à une température de 70° C. dépose des cristaux $NaO, 2BO^3, 5HO$ considérés jusqu'ici comme des octaèdres réguliers, tandis que le borate obtenu à la température ordinaire $NaO, 2BO^3, 10HO$, est en cristaux prismatiques (klinorhombiques).

M. Arzruni vient de constater que le borax, dit octaédrique, jouit de la double réfraction, et qu'il est réellement rhomboédrique. La mesure des angles des cristaux s'est d'ailleurs trouvée complétement d'accord avec les propriétés optiques.

Glycérolé d'azotate de bismuth; par MM. Balmanno Squire, Michael Conroy et J. Williams (2). — Le sous-azotate de bismuth rend depuis longtemps de grands services dans le traitement des affections de la peau, bien qu'on ne l'emploie guère qu'à l'état de mélange avec des corps gras, ce qui limite beaucoup ses applications.

M. Balmanno Squire, chirurgien de British Hospital, recommande le glycérolé d'azotate de bismuth et l'obtient en dissolvant dans la glycérine l'azotate de bismuth cristallisé aussi neutre que possible. Le sel de bismuth dissous, on peut étendre d'eau la liqueur sans redouter, comme avec l'eau, son dédoublement en sel acide soluble et en sel basique insoluble. Les proportions du mélange varient avec les différentes affections qu'il s'agit de traiter.

M. Michaël Conroy fait sur ce sujet les remarques suivantes : dans une première expérience il a mis en contact 1 partie de nitrate de bismuth et 19 parties de glycérine pure de Price, il a agité ce mélange d'abord pendant 3 heures, puis de temps en temps pendant deux jours, sans que le sel fût complétement dissous. Cette première expérience avait eu lieu à la température ordinaire; une seconde opération, avec les mêmes proportions de sel et de glycérine, fut répétée à la température du bain d'eau bouillante ; l'azotate de bismuth se dissolvit lentement et la solution fut complète au bout de 15 minutes. Avant de se

---

(1) *Neues Repert. f. Pharm.*, 1876, p. 622.

(2) *Pharmaceutical Journal*, 11 nov., 9 et 23 déc. 1876.

dissoudre, les cristaux s'effleurissent, ce qui semble pouvoir être attribué à l'action déshydratante de la glycérine; mais en même temps la glycérine brunit légèrement, ce qui indique la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide azotique. Le sel neutre de bismuth semble se transformer en un sel basique $2BiO^3AzO^5, H^2O^2$, déjà obtenu (*Watt's Dictionnary of Chemistry*, vol. IV) par M. Graham en maintenant à une température de 78° C. l'azotate neutre de bismuth.

M. John Williams a observé que la potasse et la soude caustique donnent tout d'abord un précipité dans le glycérolé d'azotate de bismuth, mais un excès d'alcali redissout le précipité et le liquide peut être étendu d'eau à volonté, sans qu'il se trouble. L'alcool versé dans cette liqueur alcaline en sépare un précipité insoluble dans l'eau.

Quinine-flower (fleur de quinine) (1). — On parle beaucoup en Amérique d'une plante qui produit à un haut degré les mêmes effets physiologiques et thérapeutiques que la quinine; une cuillerée à thé de la teinture saturée administrée toutes les deux heures suffit pour arrêter une fièvre intermittente. Dans les fièvres rémittentes et dans les cas invétérés on augmente cette dose.

La plante croît dans la Floride; elle atteint une hauteur de 12 à 24 pouces. M. Maisch, qui l'a étudiée dans tous ses détails, dit qu'elle est exactement le *Sabbatia Elliotii*, Stend. de la famille des Gentianées. Voici d'ailleurs ses principaux caractères: tige grêle, qui se divise en branches nombreuses à partir du voisinage de la base; les feuilles sont petites, sessiles; celles de la partie inférieure sont obovées, celles de la partie supérieure sont linéaires; les divisions de la corolle sont trois ou quatre fois plus longues que les lobes courts et presque foliformes du calice. (*S. paniculata*, Ell.). Elle croît dans la Floride et le sud de la Caroline en août et en septembre. Sa tige s'élève de 1/2 à 1 1/2 pied; ses feuilles atteignent 3 à 6 lignes de longueur et sa corolle 8 à 10 lignes de diamètre.

M. Huneker (2) a extrait de l'érythrocentaurine du *Sabbatia*

---

(1) *American Journal of Pharmacy*, oct. 1876.

(2) *American Journal of Pharmacy*, mai 1871, p. 207.

angularis, petite centaurée américaine (the American centaury). Il est probable que le *Sabbatia Elliotii* en renferme tout aussi bien que les *Erythræa Centaurium* et *chilensis* (1). C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

La bétuline; par M. Hausmann (2). — La partie externe de l'écorce de bouleau est traitée par l'eau à l'ébullition, puis desséchée; cela fait, on la soumet pendant trois ou quatre heures à l'action de vingt fois son volume d'alcool à 90 p. 100, puis on passe le liquide bouillant et on l'additionne d'une solution alcoolique d'acétate neutre de plomb tant qu'il se produit un précipité. Le mélange est porté de nouveau à l'ébullition, puis filtré. On débarrasse le liquide filtré du plomb qu'il contient par une addition de carbonate d'ammoniaque, après quoi on le laisse refroidir pour qu'il dépose une masse cristalline de bétuline impure. On purifie le produit en le traitant par l'éther, puis par l'alcool bouillant.

A l'état de pureté, la bétuline est en longs prismes incolores, qui ressemblent à l'asbeste quand ils sont convenablement desséchés. Elle est inodore et insipide, elle fond à 258° en un liquide incolore qui prend, en se solidifiant, un aspect vitreux; à une température plus élevée la bétuline commence à se sublimer en longues aiguilles d'une extrême finesse. Si on la chauffe fortement, elle dégage des vapeurs qui possèdent à un haut degré l'odeur du cuir de Russie. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, mais très-soluble dans ces liquides bouillants. Elle est soluble dans l'acide acétique cristallisable, dans l'huile d'amandes, dans l'essence de térébenthine. Sa composition centésimale répond à la formule $C^{72}H^{60}O^{6}$.

(1) Voir ce recueil, 4e série, 1866, t. III, p. 265, et 1871, t. XIV, 127.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CLXXXI, p. 368, et *Journal of the chemical Society*.

La bétuline se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré; elle réagit plus vivement à une température élevée et en vases clos sur les acides chlorhydrique et iodhydrique. Elle est attaquée par le chlore, le brome et l'iode, mais les divers produits qui en dérivent sont insuffisamment étudiés. On a obtenu la *bétuline diacétique* en chauffant à 125° un mélange de bétuline et d'acide acétique anhydre; ce produit cristallise en prismes; il fond à 223°; il est très-soluble dans la benzine et peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa formule est $C^{80}H^{64}O^{10}$.

L'*acide bétulinamarique* a été obtenu en traitant peu à peu la bétuline par l'acide azotique (D=1,51). Le liquide jaune dépose par l'évaporation des feuilles cristallines que l'on lave à l'eau et qui constituent l'acide bétulinamarique. Desséché sur l'acide sulfurique, ce corps est représenté par la formule $C^{72}H^{48}O^{22}$; desséché à 110°, il perd 2 molécules d'eau et devient anhydre $C^{72}H^{44}O^{14}$. Il forme avec les alcalis des sels amers. L'acide et son anhydride se dissolvent en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, ils sont également solubles dans les acides concentrés. L'anhydride fond à 185° en se décomposant. Cet acide forme deux séries de sels dont l'une contient $4H^2O^2$ de moins que l'autre.

L'*acide bétulinique* prend naissance avec des produits résineux quand on traite à une température peu élevée la bétuline en solution dans l'acide acétique cristallisable par de l'acide chromique. L'acide bétulinique est une poudre blanche, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 200°, et dont la composition centésimale s'accorde avec la formule $C^{72}H^{56}O^{12}$. Cet acide paraît être tribasique.

Dosage de la théine; par M. Markownikoff (1). — 15 grammes de thé ou de café pulvérisé sont mis en ébullition avec 500 grammes d'eau et 15 grammes de magnésie calcinée; la liqueur est évaporée à siccité en présence d'un peu de sable et de magnésie. Cela fait, on traite à chaud le résidu sec avec de la benzine; ce liquide évaporé laisse la théine cristallisée. Les jeunes feuilles de thé contiennent plus de théine et moins

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft Berichte*, t. IX, p. 1812.

de cendres que les vieilles. Le rendement en théine n'est pas en rapport avec la qualité du thé. C. Méhu.

Sur un produit d'addition du chlorure d'acétyle et de l'aldéhyde ; par M. R. Schiff (1). — Lorsqu'on fait agir le chlore sur l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, on obtient, suivant M. Wurtz, un corps représenté par la formule $C^8H^7ClO^4$. Plus tard, M. Simpson prépara ce composé par synthèse en combinant le chlorure d'acétyle $C^4H^3O^2Cl$ (2) avec l'aldéhyde.

Pour obtenir ce produit d'addition, l'auteur a chauffé au bain-marie, d'après les indications de M. Simpson, dans des tubes fermés, des quantités équivalentes de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde. La liqueur devint brune et en la distillant, elle passa en grande partie à 118-125°. Cette fraction fut lavée et desséchée puis distillée de nouveau entre 120 et 124°; c'est le point d'ébullition observé par M. Simpson.

Pour substituer dans la molécule du *chloracétylaldéhyde* le groupe $C^4H^3O^4$, l'auteur ajouta au produit obtenu par la méthode de M. Simpson, après l'avoir dissous dans l'alcool, une quantité équivalente d'acétate de potasse également dissous dans l'alcool. Il se forma un précipité blanc de chlorure de potassium, on filtra et la solution fut chauffée pendant quelque temps dans un matras à réfrigérant ascendant pour achever la réaction. On distilla ensuite au bain-marie tout l'alcool, on sépara l'acétate de potasse en excès et le liquide fractionné passa en très-grande partie entre 163-168°. Le produit obtenu avait une odeur à la fois de fumée et d'oignon, une densité de 1,060 et une composition représentée par la formule $C^{12}H^{10}O^8$.

Ce corps présentait donc les caractères, et la composition du diacétate d'éthylidène obtenu par M. Geuther en combinant directement l'acide acétique anhydre avec l'aldéhyde. Le diacétate se décompose en présence d'une solution de soude en deux

---

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1876, p. 244.

(2) Le chlorure d'acétyle s'obtient en traitant l'acétate de soude bien sec par le trichlorure de phosphore. Il est liquide, incolore, mobile, d'une odeur piquante, et bout à 55°.

molécules d'acétate de soude et en aldéhyde. La formule rationnelle du chloracétyle-aldéhyde :

$$C^2H^3 \quad C^2 . \left\{ \begin{array}{l} O^2C^4H^3O^2 \\ Cl \\ H \end{array} \right.$$

serait donc bien établie, suivant M. R. Schiff. Mais il importe d'ajouter que les chimistes ne sont pas d'accord sur la constitution de ce corps.

Sur une série de dérivés de l'aldéhyde-ammoniaque et des essences de moutarde; par M. Schiff (1). — On sait depuis longtemps que l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, dérivant de l'alcool par soustraction d'hydrogène, se combine au gaz ammoniac et forme l'aldéhyde-ammoniaque $C^4H^4O^2, AzH^3$. C'est un composé cristallin soluble dans l'eau et facilement décomposable par les acides.

On sait aussi que l'essence de moutarde ou *sulfocyanate d'allyle* C^6H^5, C^2AzS^2, appartient à la série allylique, qui a pour radical l'allyle C^6H^5. On l'extrait de la graine de moutarde noire, mais on peut la préparer également en traitant le sulfocyanate de potassium par l'iodure d'allyle.

Le *sulfocyanate d'éthyle* C^4H^5, C^2AzS^2 s'obtient en saturant par le chlorure d'éthyle une solution concentrée de sulfocyanate de potassium.

On prépare le *sulfocyanate de phényle* $C^{12}H^5, C^2AzS^2$ en faisant agir le chlorure de cyanogène sur du phénylmercaptide de plomb.

Les sulfocyanates d'amyle, d'éthylène, de méthyle, de méthylène et de glycocolle se produisent dans des réactions diverses dont nous n'avons pas à nous occuper ici.

1° *Action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'essence de moutarde phénylique.*—On chauffe à la température d'environ 80° une molécule d'essence de moutarde phénylique et deux molécules d'aldéhyde-ammoniaque en solution alcoolique. Il importe d'employer une quantité suffisante d'alcool. Par le refroidisse-

---

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1876, p. 244.

ment il se forme un précipité très-volumineux qu'on jette sur un filtre et qu'on lave avec de l'alcool froid. En le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant, on obtient des aiguilles blanches ayant le reflet de l'argent, fusibles à 148° en se décomposant entièrement.

L'analyse élémentaire a donné des résultats qui conduisent à la formule.

$$C^{44}H^{31}Az^{6}O^{4}S^{4}.$$

Dans la préparation de ce corps, il y a élimination d'une molécule d'ammoniaque et il se forme une molécule d'eau.

2° *Action de l'acide acétique anhydre sur la combinaison phénylique.* — Si l'on chauffe au bain-marie la combinaison phénylique cristallisée avec un excès d'acide acétique anhydre, elle se dissout rapidement et la liqueur prend une teinte d'un rouge brun. Pendant la réaction on observe un dégagement considérable d'aldéhyde. Par le refroidissement, il se sépare une grande quantité de beaux cristaux qu'on lave dans l'eau bouillante et qu'on fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Ces cristaux entrent en fusion à 173°.

La composition de ce corps est représentée par la formule $C^{18}H^{10}Az^{2}O^{2}S^{2}$. C'est *l'acétylphénylthiosinnamine.*

3° *Action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'essence de moutarde allylique.* — On chauffe deux molécules d'aldéhyde-ammoniaque et une molécule d'essence de moutarde allylique en solution alcoolique et l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool étendu d'eau.

Ce corps est assez soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'eau bouillante, moins soluble dans l'eau froide. Il est moins stable que le dérivé phénylique; dans l'eau il se dégage de l'aldéhyde et lorsqu'on le fait bouillir en solution alcoolique on sent une odeur ammoniacale. Les acides étendus donnent immédiatement, à chaud, un dégagement d'aldéhyde.

Si après avoir fait évaporer jusqu'à consistance de sirop la solution aqueuse de ce composé, on la traite par l'acide chlorhydrique, il se produit une petite quantité d'aiguilles blanches; on les met sur un filtre puis on les lave avec de l'alcool et de l'éther, et enfin on les soumet à l'analyse. C'est le *chlorhydrate* d'*allylthiosinnamine*. Une autre partie de ce sirop

abandonnée à elle-même pendant un mois a laissé déposer une quantité considérable de cristaux d'*allylthiosinnamine* $C^8H^8Az^2S^2$.

Il résulte des faits qui précèdent que le produit d'addition de l'aldéhyde-ammoniaque et de l'essence de moutarde allylique, chauffé dans l'eau, se décompose en thiosinnamine, aldhéyde et ammoniaque.

4° *Action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'essence de moutarde éthylique.* — La combinaison éthylique que l'on prépare par le même procédé que les précédentes cristallise en petites aiguilles brillantes fusibles à 148°-149° sans se décomposer, très-solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'eau bouillante, un peu moins solubles dans l'eau froide. POGGIALE.

Fermentation de la glycérine, par M. Alb. FITZ (1). — M. Redtenbacher et M. Berthelot ont constaté que, sous certaines influences, la glycérine peut se transformer par fermentation. Récemment M. Pasteur est revenu sur le même sujet dans ses études sur la bière. M. Fitz a repris l'étude de cette fermentation et est arrivé aux conclusions suivantes.

1° En présence du carbonate de chaux, la glycérine se détruit à 40° sous l'influence d'un schizomycète.

2° Outre l'acide carbonique et l'hydrogène, les principaux produits de cette fermentation sont l'alcool butylique normal et l'acide butyrique normal. En même temps il se forme en très-petite quantité de l'alcool éthylique et un acide gras à équivalent assez élevé, probablement l'acide caproïque.

Le liquide sur lequel on opérait était composé de 2 litres d'eau, 100 gr. de glycérine, 1 gr. de phosphate de potasse, 0gr,5 de sulfate de magnésie, 2 gr. de pepsine et 20 gr. de carbonate de chaux. Le mélange, ensemencé d'un schizomycète que l'auteur *décrira plus tard*, étant maintenu à 40°, entre énergiquement en fermentation après deux jours; l'action est terminée après dix jours. Par distillation et traitement à la potasse, on sépare du produit une huile qui bout entre 80° et 120° et qui, fractionnée, donne deux liquides : l'un, peu abondant,

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1348.

passe entre 78° et 85°; l'autre, plus abondant, entre 114° et 118°. Le premier est de l'alcool éthylique impur, et le second de l'alcool butylique normal. La réaction serait assez nette pour constituer, d'après l'auteur, le meilleur mode de préparation de l'alcool butylique normal.

Cette observation rend vraisemblable que l'alcool butylique observé par M. Pasteur dans la fermentation butyrique soit également l'alcool butylique normal.

Le résidu de la distillation du produit fermenté, traité par une quantité convenable d'acide chlorhydrique et distillé à plusieurs reprises après plusieurs additions d'eau, donne une liqueur acide. Celle-ci, transformée en sel de chaux, puis transformée par fractionnement en sels d'argent, fournit un peu de caproate d'argent et du butyrate d'argent normal.

Sur la matière fluorescente de la belladone; par M. R. Fassbender (1). — Richter a signalé la présence dans toutes les parties de la belladone d'une matière bleue que ses propriétés, et en particulier sa grande fluorescence, permettent de déceler dans des liqueurs même très diluées. L'auteur a retrouvé la même substance dans tous les extraits de la belladone qu'il a examinés. L'atropine qui en est souillée peut en être facilement séparée par une dissolution dans la benzine. La méthode suivante permet d'isoler et de caractériser la matière colorante en question.

On écrase avec un peu d'eau deux baies non encore mûres de belladone, on sépare le liquide par expression, on l'évapore à siccité et l'on reprend par l'alcool. Le liquide filtré, qui rougit nettement le tournesol, est mis à digérer avec du noir animal : la matière colorante se fixe entièrement sur celui-ci. Le noir animal séparé du liquide est mis en digestion dans de l'alcool additionné de deux gouttes d'ammoniaque, filtré et lavé deux ou trois fois à l'alcool. Le liquide obtenu est nettement fluorescent ; étendu de 200 centimètres cubes d'alcool, il donne une solution encore très-manifestement colorée en bleu. En regardant

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1357.

la masse dans un tube à essai, la coloration reste évidente avec des dilutions beaucoup plus grandes encore. La liqueur étant évaporée à sec, le résidu se colore de nouveau sous l'influence de l'ammoniaque.

En même temps que la matière fluorescente, le traitement indiqué sépare une résine jaune insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

La connaissance de cette matière présente un certain intérêt pour la constatation des empoisonnements par la belladone.

Sur les principes du baume de Tolu; par M. E. Busse (1). — Les recherches de M. Frémy ont établi que le baume de Tolu est constitué par des résines mélangées d'acide cinnamique et de cinnaméine, cette dernière étant composée probablement comme celle du baume du Pérou par les éthers benzoïque et cinnamique de l'alcool benzylique (2). Plus tard M. Deville a retiré par distillation de la même substance du toluène, de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique (3). Au contraire Kopp a nié la présence de l'acide benzoïque (4) et M. Scharling celle de la cinnaméine (5) dans le baume de Tolu. Récemment M. P. Carles a cherché à établir que l'acide cinnamique est le seul acide qui s'y rencontre (6). M. Busse a repris l'étude de cette question.

Un kilogramme de baume de Tolu étant traité par deux litres d'éther, on sépare un léger résidu insoluble et l'on agite la liqueur avec une solution de 100 grammes de soude caustique dans deux litres d'eau. Après décantation de l'éther, on le traite une seconde fois de la même manière par de nouvelle soude, puis on le lave à l'eau de manière à séparer tout l'alcali. L'éther étant distillé au bain-marie abandonne un résidu que l'on soumet à la distillation. Une petite portion passe au-dessous de 200°, un peu plus entre 250 et 300°, la plus grande

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 830.
(2) *Annales de chimie et de physique*, t. LXX, p. 201.
(3) *Annales de chimie et de physique*, t, III, p. 151.
(4) *Compte rendu des travaux de chimie*, 1849, p. 145.
(5) *Annalen der Pharmacie*, t. XCVII, p. 88.
(6) Voir ce recueil, t. XX, p. 112.

portion au-dessus de 320°. Ce dernier produit est un mélange de benzoate et de cinnamate benzylique, dans lequel domine le second de ces éthers.

De la liqueur sodique, l'acide carbonique précipite la résine. La solution filtrée laisse précipiter par l'acide chlorhydrique un mélange d'acide benzoïque et cinnamique. On sépare ces derniers en les transformant en sels de chaux, le cinnamate étant moins soluble que le benzoate, ou bien en les transformant en éthers de l'alcool ordinaire. E. Jungfleisch.

Rapport sur les médicaments nouveaux fait à la Société de pharmacie de Paris par une commission composée de MM. Baudrimont, Gobley, Marais, Schaeuffèle *et* A. Petit, *rapporteur* (1).

Messieurs,

Dix ans se sont écoulés depuis la publication du Codex. Pendant cette période de nombreux travaux sont venus enrichir la thérapeutique et la doter de nouvelles formules.

Les unes relatives à des composés de découverte récente, les autres se rapportant à des corps déjà connus et dont les propriétés médicales ont été depuis peu mises en évidence.

Il faut encore y ajouter un assez grand nombre de préparations présentant sous des formes différentes des médicaments depuis longtemps usités et qui, introduites dans la pratique journalière de la pharmacie, sont souvent demandées dans nos officines.

Aussi quand la Société de pharmacie de l'Aisne, par l'organe de son honorable secrétaire, est venue demander à la Société de pharmacie de Paris d'établir la préparation et le dosage des médicaments nouveaux, avez-vous nommé une commission chargée de vous présenter un rapport sur cette intéressante question.

---

(1) Adopté par la Société de pharmacie dans sa séance du 7 mars dernier.

Votre commission, Messieurs, a été unanimement d'avis qu'il y avait lieu de préparer le travail qui vous était demandé.

Les plus grands inconvénients résultent, en effet, au point de vue professionnel, du manque d'uniformité dans la composition des médicaments.

Les médecins pensent que les formules sont les mêmes dans toutes les pharmacies et prescrivent certains médicaments composés sans indication de doses, administrant ainsi à leur insu des quantités variables du principe actif, selon l'officine où l'ordonnance est exécutée.

Cette confusion dans les doses, outre qu'elle peut créer de véritables dangers, amène les médecins et le public à demander d'une manière exclusive les préparations dont la formule est portée à leur connaissance par la voie de la publicité, et cela, il faut bien le dire, au grand détriment des intérêts généraux de la pharmacie.

L'Académie de médecine aurait pu faire officiellement ce qui, de la part de notre Société, n'aura qu'un caractère officieux; mais on comprend la réserve de cette savante compagnie en présence de l'usage qui peut être fait des approbations qu'elle est amenée à donner.

Nous pensons que la révision officielle du Codex ne saurait tarder et que le rapport que nous avons l'honneur de vous soumettre servira de jalon aux travailleurs.

Il est bon que dès à présent les résultats obtenus et dont le travail de votre commission présentera, sous une forme concise, un exposé fidèle, soit soumis au contrôle de l'expérience.

En adoptant certaines formules, nous n'avons pas eu la pensée de nous prononcer sur la valeur thérapeutique des médicaments qui les composent. Nous nous sommes seulement attachés à déterminer leur meilleur mode de préparation soit au point de vue chimique, soit au point de vue pharmaceutique.

Nous avons adopté pour le classement l'ordre alphabétique qui nous a paru faciliter les recherches. Il est d'ailleurs employé dans la plupart des pharmacopées étrangères.

Pour les composés chimiques, tout en conservant la notation et les équivalents de la théorie dualistique qui est encore très-usitée, nous avons mis en regard et entre parenthèses la notation atomique.

A la suite de la description exacte des médicaments et de leurs propriétés, nous avons placé un mode d'essai aussi rapide et aussi sûr que possible, afin de permettre à nos confrères de vérifier la pureté des produits qu'ils délivrent.

En exécutant notre travail, nous avons été heureux de constater qu'au point de vue scientifique la Pharmacie restait fidèle aux traditions d'autrefois et suivait la voie brillante tracée par les maîtres qui ont illustré notre profession.

C'est en effet dans les rangs de la Pharmacie pratique que nous trouvons la plupart des auteurs des découvertes récentes dont s'honore la thérapeutique moderne.

En parcourant les Pharmacopées des divers pays, votre commission a pu concevoir une espérance, c'est que le projet de création d'une Pharmacopée universelle énergiquement soutenu par notre Société, et considéré ailleurs comme une utopie, entrera bientôt dans le domaine des faits accomplis.

Ne voyons-nous pas la Pharmacopée britannique remplacer les Pharmacopées de Londres, d'Édimbourg, de Dublin, et une seule Pharmacopée s'appliquer dans le vaste territoire des États-Unis d'Amérique, à des pays entièrement différents comme mœurs, coutumes et climat?

Dans tous les formulaires étrangers, notre système métrique, cette belle conception française, tend à prendre une place de jour en jour plus importante, préparant ainsi au point de vue

monétaire, commercial, chimique et pharmaceutique l'unification du monde civilisé.

Je ne puis terminer sans payer au nom de la commission tout entière un juste tribut d'hommages à la mémoire de notre regretté collègue M. Gobley, dont le savoir étendu et la grande expérience nous ont été si utiles dans le cours de ce travail.

En le voyant si assidu à nos séances, si soucieux de tout ce qui pouvait contribuer à la prospérité et à la dignité de notre profession, nous étions loin de prévoir la perte si douloureuse qu'allait faire la Société de pharmacie.

Acide phénique ou phénol.

$C^{12}H^{6}O^{2} = 94$ ou $(C^{6}H^{6}O)$.

Eau phéniquée à 1 p. 100.

Acide phénique.	1 gramme.
Eau distillée.	99 grammes.

F. S. A.

Solution de phénate de soude ou phénol sodique.

Acide phénique.	70 grammes.
Soude caustique.	30 —
Eau, pour compléter un litre.	Q S.

F. S. A.

Acide salicylique

$C^{14}H^{6}O^{6} = 138$ ou $(C^{7}H^{6}O^{3})$.

Dans une solution de soude caustique du commerce concentrée, on fait dissoudre de l'acide phénique cristallisé en quantité équivalant exactement à la soude employée et l'on évapore le liquide dans une capsule de fer jusqu'à ce qu'au moyen d'un pilon le produit soit obtenu broyé et pulvérulent.

C'est le phénate de soude. Il est très hygrométrique, et pour le conserver il faut le renfermer dans des flacons hermétiquement bouchés.

Pour préparer l'acide salicylique, on chauffe lentement le phénate de soude dans une cornue tubulée en verre placée dans un bain d'huile. On fait passer d'abord un courant d'acide carbonique sec, puis on élève la température de la cornue jusqu'à 100°. On laisse monter la température peu à peu pendant 3 ou 4 heures jusqu'à ce qu'elle atteigne 180°. Ce n'est qu'après un certain temps qu'il commence à distiller de l'acide phénique qui ne tarde pas à passer en plus grande abondance. A la fin on chauffe à 220°, puis à 250.

L'opération est terminée quand à cette température le courant de gaz carbonique n'entraîne plus de vapeurs de phénol.

A ce moment il n'y a plus dans la cornue que du salicylate de soude anhydre. Sa couleur est brune.

Pour obtenir l'acide salicylique cristallisé et incolore, on dissout dans l'eau le salicylate basique, puis on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique pur. L'acide salicylique qui se précipite est égoutté sur un filtre. On le purifie par une ou deux cristallisations successives dans l'eau. On peut l'obtenir très-pur par sublimation ; il fond à 200° et se sublime en aiguilles brillantes et déliées.

Il est peu soluble dans l'eau ordinaire ($^1/_{300}$ à la température ordinaire) ; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther dont l'évaporation spontanée fournit des cristaux ayant la forme de prismes volumineux et très-réguliers.

La dissolution aqueuse de cet acide donne avec les sels de peroxyde de fer une coloration violette très-intense.

Théoriquement 1,000 grammes d'acide phénique doivent donner 734 grammes d'acide salicylique.

Solution d'acide salicylique à 1 p. 100.

Acide salicylique.	1 gramme.
Alcool à 95°.	33 grammes.
Eau.	66 —

Dissolvez l'acide dans l'alcool, ajoutez l'eau et filtrez.

Acide thymique ou thymol

$C^{20}H^{14}O^2 = 150$ ou $(C^{10}H^{14}O)$.

Cet acide s'obtient de la manière suivante :

Traitez l'essence de thym par un volume égal d'une solution aqueuse de potasse ou de soude à 1/5, agitez à plusieurs reprises pour faciliter la combinaison.

L'acide thymique ou thymol se dissout en formant un composé soluble, tandis que le thymène, carbure d'hydrogène qui l'accompagne dans l'essence, ne se combine pas avec les alcalis et se sépare.

Filtrez la solution obtenue et traitez-la par un acide, l'acide chlorhydrique par exemple, qui met en liberté l'acide thymique. Purifiez par des lavages le produit obtenu et après l'avoir desséché distillez-le.

L'acide thymique ainsi préparé est liquide ; cependant on peut l'obtenir cristallisé en refroidissant pendant un certain temps de l'essence de thym.

Son odeur est faible et rappelle celle du thym. Il est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool.

C'est un caustique puissant.

Solution d'acide thymique au millième.

Acide thymique.	1 gramme.
Alcool à 90°.	4 grammes.

Faites dissoudre et ajoutez :

Eau distillée.	995 grammes.

Mêlez.

Cette solution est employée pour lotions, injections, inhalations, etc.

Aconitine cristallisée

$C^{54}H^{40}AzO^{20} = 394$ ou ($C^{27}H^{40}AzO^{10}$).

On épuise par de l'alcool très-concentré de la racine d'aconit sauvage convenablement choisie et pulvérisée, en l'additionnant de 1/100e d'acide tartrique. On distille à une douce chaleur, à l'abri du contact de l'air pour retirer l'alcool. On reprend l'extrait par l'eau pour séparer toutes les matières grasses et résineuses.

La solution qui contient l'aconitine à l'état de tartrate acide est d'abord agitée avec de l'éther qui enlève des matières colorantes, puis additionnée jusqu'à cessation d'effervescence de bicarbonate alcalin qui met l'alcaloïde en liberté. Un nouveau traitement par l'éther de cette solution alcaline enlève l'alcaloïde qui cristallise par la concentration des liquides éthérés, additionnés d'éther de pétrole.

L'aconitine se présente sous la forme de tables incolores rhombiques ou hexagonales par suite de modifications qui se produisent principalement sur les angles aigus.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, insoluble dans les huiles de pétrole et la glycérine.

Chaque granule préparé selon la formule du Codex doit contenir 1/4 de milligramme d'aconitine cristallisée.

Nitrate d'aconitine cristallisée.

Aconitine cristallisée.	Q. V.
Acide nitrique à 1,422.	Q. S.

On sature l'acide nitrique par l'aconitine, on fait évaporer et l'on obtient facilement des cristaux volumineux.

Bromhydrate d'ammoniaque.

$AzH^3, HBr, = 98$ ou (AzH^4Br).

Brome.	Q. V.
Ammoniaque.	Q. S.

On fait lentement arriver le brome dans l'ammoniaque en agitant continuellement pour faciliter la réaction et jusqu'à coloration légère et persistante des liqueurs par un faible excès de brome. On ajoute alors quelques gouttes d'ammoniaque pour décolorer la solution, on évapore et l'on fait cristalliser.

Le bromure d'ammonium cristallise en longs prismes incolores, volatils sans fusion et sans décomposition, très-solubles dans l'eau.

Le bromure d'ammonium en solution ne doit pas se colorer par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. En ajoutant au sel dissous quelques gouttes d'empois

d'amidon et d'acide nitrique légèrement nitreux on ne doit avoir aucune coloration bleue ou violette.

Un gramme de bromure d'ammonium pur et sec est entièrement précipité par 1gr,75 de nitrate d'argent.

Iodhydrate d'ammoniaque.

AzH^3,HI = 145 ou (AzH^4I).

Solution d'iodure de fer à 1/5.	Q. V.
Carbonate d'ammoniaque.	Q. S.

Ajoutez peu à peu le carbonate d'ammoniaque jusqu'à décomposition complète de l'iodure de fer, filtrez, lavez le précipité, évaporez et faites cristalliser en ayant soin de maintenir tout le temps de l'opération un léger excès d'ammoniaque pour empêcher la décomposition du sel.

L'iodure d'ammonium est blanc quand il est pur, il cristallise en cubes anhydres déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, se sublimant sans décomposition à l'abri de l'air.

Exposé à l'air il se décompose, et une partie de l'iode se dégage.

Un gramme d'iodure d'ammonium pur et sec est entièrement précipité par 1gr,17 d'azotate d'argent.

Apomorphine

$C^{34}H^{17}AzO^4$, = 267, ou ($C^{17}H^{17}AzO^2$).

Morphine pure.	1 partie,
Acide chlorhydrique pur.	20 parties.

Introduisez les dans un tube en verre très-résistant, fermé à un bout, et dont ils devront occuper au plus 1/15. Scellez-le à son extrémité ouverte; placez-le dans un autre tube en fonte fermé à vis, et chauffez le tout au bain d'huile entre 140° et 150° pendant trois heures. Après le refroidissement, la morphine ayant été transformée en apomorphine, on purifie cette dernière de la façon suivante :

On ouvre le tube sans avoir à craindre qu'aucun gaz se dégage. On étend d'eau la liqueur qu'il renferme; on la neutralise par le bicarbonate de soude; puis on ajoute un excès de ce sel, qui précipite l'apomorphine mélangée avec la morphine qui peut rester. On décante le liquide, et l'on épuise le précipité par de l'éther ou du chloroforme, qui dissolvent l'apomorphine sans toucher à la morphine. Les liqueurs éthérées ou chloroformiques sont ensuite additionnées de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour saturer la base. Le chlorhydrate d'apomorphine cristallisé se sépare spontanément et se dépose sur les parois du vase. Ces cristaux sont ensuite lavés rapidement à l'eau froide, puis purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante.

On peut en extraire l'apomorphine en précipitant la solution concentrée de ce chlorhydrate par du bicarbonate de soude; on obtient ainsi un précipité blanc qui s'oxyde et verdit à l'air avec une grande rapidité. On le lave de suite avec un peu d'eau froide et on le sèche promptement pour éviter cette altération.

L'apomorphine constitue une poudre amorphe, grisâtre, assez soluble dans l'eau où elle verdit rapidement par le contact de l'air. Sa solution dans le sirop de sucre et en flacons bien fermés n'éprouve pas cette modification. Elle se distingue de la morphine par sa solubilité complète dans l'éther, le chloroforme, la benzine. Comme elle, elle rougit par l'acide nitrique, brunit par l'acide iodique; mais le chlorure ferrique la colore en rose, tandis qu'il bleuit la morphine.

Iodure de cadmium

CdI = 183 ou($Cd''I^2$).

Iode.	2 parties.
Cadmium en grenailles.	1 partie.
Eau.	10 parties.

Mettez dans un ballon le cadmium et l'eau, ajoutez l'iode par portions successives, chauffez pour terminer la réaction. Filtrez, évaporez et faites cristalliser. Ce sel est blanc nacré, très-brillant, inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Un gramme d'iodure de cadmium sec et pur est entièrement précipité par 0gr,929 de nitrate d'argent.

Caféine ou théine

$C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4}, 2HO = 212$ ou $(C^{8}H^{10}Az^{4}O^{2}, H^{2}O)$.

Thé vert ou noir de bonne qualité. . . . . Q. S.

Versez sur le thé réduit en poudre grossière deux fois son poids d'eau bouillante. Laissez macérer quelques instants à la chaleur du bain-marie. Introduisez la poudre humide dans un appareil à déplacement et épuisez par le chloroforme.

Traitez par l'eau bouillante le résidu de la distillation du chloroforme, filtrez, ajoutez une petite quantité de noir animal, filtrez et faites cristalliser.

On peut préparer de la même manière la caféine avec le Guarana.

En traitant la caféine par l'acide azotique concentré on obtient par l'évaporation un résidu coloré en rouge brun. Cette couleur passe au rouge violet par addition d'ammoniaque (1).

CALCIUM

Phosphate bibasique de chaux.

Chlorure de calcium cristallisé.	608	grammes
Eau distillée.	1,000	—

Faites dissoudre et ajoutez peu à peu à cette première solution :

Phosphate de soude.	1,000	grammes.
Dissous dans l'eau simple.	10,000	—

Laissez déposer le précipité, lavez-le par décantation à cinq ou six reprises avec 10 litres d'eau chaque fois, Cette opération s'effectue rapidement. Jetez le précipité sur une toile mouillée et laissez-le égoutter. Lorsque sa consistance le permettra, détachez-le par morceaux irréguliers que vous abandonnerez à l'air libre sur des papiers à filtrer. La dessiccation spontanée se fait assez rapidement.

(1) Voir ce fascicule, p. 271 et 323.

On obtient ainsi un produit très-blanc, très-léger et très-fin qui répond à la formule $2CaO, HO, PhO^5 + 3HO$ et qu renferme 26 p. 100 d'eau.

Solution chlorhydrique de phosphate de chaux ou chlorhydrophosphate de chaux.

Ce produit ne doit être préparé que sous forme de solution dans l'eau, dans du sirop ou du vin, car à l'état solide ou pâteux il ne peut avoir une composition définie.

Sirop de chlorhydrophosphate de chaux.

Phosphate bibasique de chaux.	12,50 grammes.
Acide chlorhydrique pur (le moins possible, environ 8 grammes).	Q. S.
Eau distillée.	340 grammes.
Sucre blanc.	630 —
Alcoolature de citrons.	10 —

Divisez le phosphate de chaux avec soin dans l'eau distillée, ajoutez l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour dissoudre ce sel, mais non en excès. Quand la dissolution sera opérée, ajoutez le sucre grossièrement pulvérisé que vous ferez fondre à froid ou à une très-douce chaleur. Passez et ajoutez l'alcoolature au sirop refroidi.

20 grammes de ce sirop (ou une cuillerée à bouche), représentent 0,25 de phosphate bibasique de chaux.

Solution de chlorhydrophosphate de chaux.

Phosphate bibasique de chaux.	17 grammes.
Acide chlorhydrique pur (le moins possible, environ 10 grammes).	Q. S.
Eau distillée.	973 grammes.

Divisez le phosphate avec soin dans l'eau distillée, ajoutez l'acide chlorhydrique, laissez la dissolution s'opérer pendant quelques minutes et filtrez.

15 grammes (environ une cuillerée à bouche) de cette solution représentent $0^{gr},25$ de phosphate bicalcique.

Glycéré de sucrate de chaux.

Chaux vive.	80 grammes.
Sucre pulvérisé.	160 —
Glycérine.	160 —
Eau (pour compléter un litre).	Q. S.

On mêle la chaux et le sucre en ajoutant par petites portions 700 grammes d'eau.

Après 24 heures de contact, on filtre, on ajoute la glycérine et Q. S. d'eau pour faire un litre. Ce glycéré sert à préparer le liniment saccharo-calcaire.

Liniment saccharo-calcaire.

Huile d'olive.	200 grammes.
Glycéré de sucrate de chaux.	100 —

Hypophosphite de chaux.

CaO, PhO, 2HO = 85 ou (Ph.H^2O^2) 2Ca''.

Lait de chaux au 5me.	Q. S.
Phosphore ordinaire en menus morceaux. . . .	Q. S.

(En quantité égale à la moitié de la chaux employée.)

Mettez le lait de chaux dans une capsule en porcelaine posée sur un bain de sable, ajoutez-y le phosphore et portez le liquide à l'ébullition, en opérant en plein air ou sous le manteau d'une cheminée tirant bien. Il se dégagera de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, dont on devra éviter avec soin les vapeurs. Ajoutez de temps en temps un peu d'eau chaude pour remplacer celle qui s'évapore; cessez de chauffer lorsque tout le phosphore a disparu, c'est-à-dire quand les bulles inflammables cessent de se produire. Si le phosphore restait en excès, ajoutez une nouvelle dose de lait de chaux et continuez de chauffer jusqu'à disparition complète du métalloïde. Laissez refroidir les liqueurs, filtrez-les; saturez-les ensuite par un courant de gaz acide carbonique pour en éliminer l'excès de chaux restée libre. Filtrez de nouveau et concentrez doucement les liqueurs au bain-marie jusqu'à siccité, en maintenant la température au-dessous de 100°, pour éviter les

détonations. Conservez le sel dans des flacons bien bouchés à l'abri de l'air.

L'hypophosphite de chaux est solide, blanc, pulvérulent ou en petits cristaux brillants. Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau en totalité et soluble dans l'alcool bouillant. Il réduit les sels d'argent et est précipité par l'oxalate d'ammoniaque. Chauffé à sec dans un tube à essais, il dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Sirop d'hypophosphite de chaux.

Hypophosphite de chaux.	5	grammes.
Sirop simple.	445	—
Sirop de fleurs d'oranger.	50	—

F. S. A. un sirop par simple solution qui contiendra par cuillerée à bouche de 20 grammes 0,20 d'hypophosphite de chaux.

Lactophosphate de chaux.

Solution lactique de phosphate de chaux ou lactophosphate de chaux.

Ce produit ne doit être employé qu'à l'état de solution dans l'eau ou dans du sirop. A l'état solide ou pâteux, il est plus ou moins soluble et d'une composition toujours mal définie.

Solution de lactophosphate de chaux.

Phosphate bibasique de chaux.	17	grammes.
Acide lactique concentré (le moins possible, environ 19 grammes).	Q. S.	
Eau distillée.	964	grammes.

Divisez le phosphate avec soin dans l'eau distillée, ajoutez l'acide lactique ; laissez la dissolution s'opérer pendant quelques minutes et filtrez.

15 grammes (environ une cuillerée à bouche de cette solution) représentent 0,25 de phosphate bicalcique.

Sirop de lactophosphate de chaux.

	gr.
Phosphate bibasique de chaux.	12,50
Acide lactique concentré (le moins possible, environ 14 grammes).	Q. S.
Eau distillée.	335 grammes.
Sucre blanc.	620 —
Alcoolature de citrons.	10 —

Divisez le phosphate de chaux avec soin dans l'eau distillée, ajoutez l'acide lactique en quantité suffisante pour dissoudre ce sel, mais non en excès. Quand la dissolution sera opérée, ajoutez le sucre grossièrement pulvérisé que vous ferez fondre à froid ou à une très-douce chaleur. Passez et ajoutez l'alcoolature au sirop refroidi.

20 grammes de ce sirop (ou une cuillerée à bouche) représentent 0,25 de phosphate bibasique de chaux.

Phosphate acide de chaux.

Ce produit, que l'on prépare en traitant les os calcinés à blanc par l'acide sulfurique dilué (voir Codex, n° 107, p. 217) et en évaporant la solution obtenue et débarrassée de sulfate de chaux, se présente sous la forme solide cristallisée ou plus souvent pâteuse. En raison de la quantité variable d'eau qu'il renferme sous ce dernier état, il est préférable de préparer les solutions, sirops, etc., avec le phosphate bibasique et l'acide phosphorique médicinal, en se conformant aux formules suivantes :

Sirop de phosphate acide de chaux.

	gr.
Phosphate bibasique de chaux.	12,50
Acide phosphorique médicinal (D = 1,45) (le moins possible, soit 18 grammes). .	Q. S.
Eau distillée.	335 grammes.
Sucre blanc.	625 —
Alcoolature de citrons.	10 —

Divisez le phosphate de chaux avec soin dans l'eau distillée, ajoutez l'acide phosphorique en quantité suffisante pour dissoudre ce sel. Quand la dissolution sera opérée, ajoutez le sucre gros-

sièrement pulvérisé, que vous ferez fondre à froid ou à une très-douce chaleur, passez et ajoutez l'alcoolature au sirop refroidi.

20 grammes de ce sirop (ou une cuillerée à bouche) représentent 0,25 de phosphate bibasique de chaux ou très-approximativement 0,40 de phosphate acide pur, dont on pourrait faire usage pour simplifier la préparation de ce sirop.

Solution de phosphate acide de chaux.

Phosphate bibasique de chaux.	17 grammes.
Acide phosphorique médicinal (D = 1,45) (le moins possible pour dissoudre le sel, soit, 23gr,50).	Q. S.
Eau distillée.	950,50

Divisez le phosphate avec soin dans l'eau distillée, ajoutez l'acide phosphorique, laissez la dissolution s'opérer pendant quelques minutes et filtrez.

15 grammes (environ une cuillerée à bouche) de cette dissolution représentent 0,25 de phosphate bibasique de chaux ou très-approximativement 0,40 de phosphate acide pur.

Camphre monobromé

$C^{20}H^{15}O^{2}, Br = 231$ ou $(C^{10}H^{15}O, Br)$.

On introduit une quantité arbitraire de camphre pulvérisé dans un ballon ayant une capacité environ dix fois plus grande que le volume de la substance à préparer ; on fait tomber ensuite sur cette poudre, en agitant sans cesse un filet de brome liquide, et l'on cesse d'en ajouter dès que le camphre est liquéfié.

On adapte au ballon un large et long tube abducteur plongeant dans une lessive alcaline afin d'absorber les vapeurs qui pourraient incommoder l'opérateur.

Le ballon est placé dans un bain-marie qu'on porte à l'ébullition ; la réaction ne tarde pas à se manifester ; elle est assez vive et accompagnée d'un dégagement abondant de gaz brom-

hydrique et de quelques vapeurs de brome et de camphre non décomposé. Le liquide, d'abord brun foncé, acquiert une couleur ambrée et le dégagement de gaz se ralentit brusquement. C'est entre la température de 80 et celle de 90° que l'opération doit s'effectuer.

Le liquide ambré qui reste dans le ballon se solidifie par le refroidissement et présente alors une masse friable et légèrement citrine. Pour la purifier on la traite à plusieurs reprises par l'alcool bouillant marquant 90 à 95° et la liqueur filtrée est abandonnée à la cristallisation. Les cristaux obtenus sont desséchés à l'air libre sur du papier sans colle.

Le camphre monobromé constitue des houppes de cristaux aiguillés, prismes incolores à base rectangulaire, atteignant jusqu'à 3 centimètres de longueur; ces cristaux sont durs et craquent sous la dent; leur odeur est à la fois camphrée et térébenthinée, moins pénétrante que celle du camphre, mais aussi moins fugace. Leur saveur légèrement amère rappelle celle du camphre et de la térébenthine de Venise.

Le camphre monobromé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, les huiles fixes et volatiles, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc.

Cataplasme au Fucus crispus.

Une feuille de ouate simplement cardée, d'un mètre carré environ est étendue sur une claie, on y répand une infusion concentrée et mucilagineuse de Fucus crispus. On met par-dessus celle-ci une autre feuille de ouate de même dimension et l'on frappe légèrement avec une brosse afin que la gelée pénètre très-également dans toute l'étendue de la ouate. Cela fait, on expose le tout à l'étuve modérément chauffée, et le mucilage ayant perdu son eau d'hydratation revient peu à peu à l'état de Fucus sec. Au sortir de l'étuve le cataplasme ressemble à une feuille de coton épais, et malgré le temps qu'il a passé dans une atmosphère chaude, il n'a pas contracté la moindre odeur.

Pour en faire usage, il suffit de le placer dans une large assiette et de l'arroser d'eau presque bouillante. Le Fucus se

gonfle considérablement et dans cet état la ouate contient sous la forme de mucilage une grande quantité d'eau saturée des principes émollients de la plante elle-même.

CHLORAL

$C^4HCl^3O^2 = 147,50$ ou (C^2HCl^3O).

Ce corps s'obtient en faisant passer à saturation un courant de chlore sec dans l'alcool absolu. Quand l'alcool se colore en jaune, on chauffe doucement le ballon et la couleur disparaît. On continue à chauffer l'alcool tout en maintenant un courant rapide de chlore jusqu'à ce qu'il n'agisse plus sur le liquide presque bouillant.

Il se forme deux couches; la couche inférieure est de l'hydrate de chloral. On la sépare et l'on agite avec une grande quantité d'acide sulfurique. Le chloral se rend à la partie supérieure. Pour le purifier on le distille sur l'acide sulfurique, puis sur la chaux vive. On le rectifie en le distillant à la température de 94°-95°.

Le chloral est un liquide incolore très-fluide, gras au toucher, d'odeur pénétrante, irritant les yeux, très-soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Hydrate de chloral.

$C^4HCl^3O^2, 2HO = 165,5$ ou (C^2HCl^3O, H^2O).

	gr.
Chloral anhydre	100
Eau distillée	12,25

On mêle l'eau distillée au chloral. Il y a élévation notable de température puis formation de cristaux d'aspect saccharoïde. On les purifie en les dissolvant dans le chloroforme bouillant, qui en abandonne une grande partie par le refroidissement.

L'hydrate de chloral bout sans se décomposer à la température de 120°; son odeur est vive et pénétrante, sa saveur très-désagréable. Il est extrêmement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine. Dissous dans l'eau, il ne

rougit pas ou rougit à peine le papier bleu de tournesol. Il ne précipite pas par l'azotate d'argent. Traité par une solution concentrée de potasse caustique, il se décompose en acide formique et en chloroforme. L'odeur de chloroforme doit être très franche et les liquides incolores.

Sirop d'hydrate de chloral.

Sirop de fleurs d'oranger.	950 grammes.
Chloral hydraté cristallisé.	50 —

Faites dissoudre le chloral hydraté dans le sirop de fleurs d'oranger et filtrez. Une cuillerée à bouche de 20 grammes contient 1 gramme d'hydrate de chloral.

COCA

Erytroxylon coca (Erytroxylées).

Les feuilles de cet arbrisseau sont seules employées en médecine sous les formes suivantes :

Poudre.

Pulvérisez selon l'art presque sans résidu.

Tisane.

Feuilles.	10 grammes.
Eau bouillante.	1,000 —

Faites infuser en vase clos; passez.

Vin.

Feuilles de coca concassées.	30 grammes.
Alcool à 60°.	60 —

Faites macérer pendant vingt-quatre heures; ajoutez,

Vin de Lunel.	940 grammes.

Laissez en contact pendant dix jours en ayant soin de remuer souvent; filtrez.

Élixir.

Feuilles de coca concassées.	100 grammes.
Alcool à 60°.	600 —

Laissez en contact pendant dix jours, exprimez fortement; mêlez le liquide à

Sirop de sucre.	400 grammes.

Filtrez.

Extrait.

Feuilles de coca grossièrement pulvérisées.	1.000 grammes.
Alcool à 60°.	6.000 —

Introduisez la poudre dans un appareil à déplacement; versez sur cette poudre modérément tassée la quantité d'alcool nécessaire pour qu'elle en soit également pénétrée dans toutes ses parties. Fermez alors l'appareil et laissez en contact pendant douze heures. Laissez ensuite écouler le liquide et faites passer sur la poudre la totalité de l'alcool prescrit. Distillez et ramenez le résidu à la consistance d'extrait mou.

Sirop.

Feuilles de coca.	100 grammes.
Eau bouillante.	1,000 —

Après vingt-quatre heures d'infusion, exprimez; filtrez le liquide sur du sucre et faites un sirop dans les proportions de 100 (colature) à 190 (sucre).

Vin de Colombo.

Vin de Lunel.	940 grammes.
Alcool.	60 —
Racine de Colombo.	30 —

Concassez grossièrement la racine de Colombo, ajoutez le vin, laissez macérer dix jours en agitant de temps en temps, et filtrez.

On prépare de la même manière le vin de Colombo au malaga, mais en remplaçant l'alcool par du vin.

Coton iodé.

On dessèche complétement à l'étuve du coton cardé de belle qualité. On prend pour 25 grammes de ce coton 2 grammes d'iode finement pulvérisé, et on mélange ces deux substances en répartissant aussi uniformément que possible la poudre d'iode

dans le coton. On introduit le mélange dans un flacon à l'émer de la capacité d'un litre, et muni d'une large ouverture. On maintient le flacon ouvert dans de l'eau presque bouillante durant quelques minutes, de façon à expulser une partie de l'air; puis on le ferme et l'on assujettit complétement le bouchon. On soumet pendant deux heures au moins ce flacon à une température voisine de 100°; l'iode vaporisé se condensera sur la cellulose à la façon d'une matière colorante. On ne doit pas ouvrir le flacon avant qu'il soit refroidi; tout l'iode, environ 8 p. 100, reste fixé sur le coton.

Cette préparation doit être conservée dans un flacon fermant bien.

Diastase.

Orge germée desséchée.	Q. V.

Prenez de l'orge germée dont la tigelle a atteint les deux tiers de la longueur du grain et qui a été desséchée à 50°.

On broie au moulin, on traite par deux parties d'eau à la température ambiante, on remue de temps en temps, et après cinq à six heures de contact on passe avec expression, on filtre et l'on ajoute à la liqueur filtrée deux fois son volume d'alcool à 95°. Le précipité qui se forme est reçu sur des filtres, étendu en couches minces sur des lames de verre et desséché rapidement dans un courant d'air à la température de 45°.

Essai. — 0^{gr},05 de diastase ajoutés à 200 grammes d'empois contenant 10 grammes d'amidon donnent un liquide filtrant très-facilement et décolorant cinq fois son volume de liqueur de Fehling.

Digitaline cristallisée.

Feuilles de digitale des Vosges (1) en poudre assez fine.	1.000	grammes.
Acétate plombique neutre cristallisé (2).	250	—
Eau distillée.	1.000	—

---

(1) La digitale doit être cueillie la seconde année au moment où les premières fleurs apparaissent.

(2) Il est très-important que l'acétate de plomb n'ait aucune réaction alcaline. Une légère acidité serait préférable.

On dissout dans l'eau froide le sel plombique, on ajoute la poudre, on mêle intimement, on passe le tout à travers un tamis et on laisse en contact vingt-quatre heures, en ayant le soin de mélanger de temps en temps.

On met ce mélange dans un appareil à déplacement, on le tasse suffisamment, et on l'épuise jusqu'à cessation d'amertume avec de l'alcool à 50° centésimaux. On obtient environ six parties de liqueur. On sature exactement cette liqueur par une solution de bicarbonate sodique, dissous à saturation dans l'eau froide (1). L'effervescence terminée, on distille; la liqueur restante est évaporée au bain-marie jusqu'à réduction à 2,000 grammes; on la laisse refroidir puis on l'étend de son poids d'eau. Deux ou trois jours après, on décante à l'aide d'un siphon la liqueur claire et l'on fait égoutter le précipité sur une chausse en toile.

Ainsi débarrassé de la liqueur extractive, ce précipité pèse 100 grammes environ. On le divise dans 1,000 grammes d'alcool à 80° centésimaux, en passant le tout à travers un tamis métallique ou de toile fine; on chauffe le liquide trouble qui en résulte jusqu'à l'ébullition, et l'on y ajoute une solution faite avec 10 grammes d'acétate plombique neutre; on continue de chauffer quelques instants, on laisse refroidir et l'on filtre. On verse sur le dépôt du filtre de l'alcool pour entraîner la liqueur qu'il retient, et on le presse. Cette liqueur est additionnée de 50 grammes de charbon végétal en poudre fine *lavé à l'acide, puis à l'eau et bien neutre*, on la distille. Le résidu, charbon et liquide, est chauffé assez longtemps au bain-marie pour chasser ce qu'il retient d'alcool (2); on ajoute un peu d'eau pour remplacer celle qui s'évapore. On laisse refroidir, puis on met égoutter sur le tamis qui a servi à la division du précipité et on lave le charbon avec une petite quantité d'eau pour enlever les dernières parties de liqueur colorée. On sèche *complétement* ce charbon dans l'étuve, à une température qui ne dépasse pas 100°, et on l'épuise, par déplacement, avec du chloroforme pur, jusqu'à ce qu'il passe incolore,

(1) Il faut environ 25 à 30 grammes.

(2) Il est très-important que tout l'alcool soit chassé.

On distille cette liqueur à siccité : on met dans le ballon quelques grammes d'alcool à 95° et l'on évapore pour chasser les dernières traces de chloroforme.

Le résidu est la digitaline brute, avec de la matiére poisseuse et de l'huile. On la dissout à chaud dans 100 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute un gramme d'acétate plombique neutre dissous dans un peu d'eau et 40 grammes de charbon animal, en grains fins, sans poudre, traité par l'acide chlorhydrique et lavé ensuite jusqu'à ce que les liqueurs ne soient plus acides. Après une ébullition de dix minutes on fait refroidir. On laisse déposer la liqueur, puis on la filtre dans un cylindre en verre garni d'un tampon serré de coton ; elle passe vite et limpide; on ajoute, sur la fin, le dépôt de noir, et on l'épuise de toute amertume par de l'alcool. On distille ; la digitaline, alors en masse grumeleuse cristallisée, n'est plus imprégnée que par l'huile colórée; on la sépare d'un peu de liqueur aqueuse qui s'y trouve et l'on pèse le ballon préalablement taré pour avoir le poids de la digitaline impure. On la dissout à chaud dans une quantité exactement suffisante d'alcool à 90° centésimaux, soit de 6 à 12 grammes selon la richesse en digitaline. On remplace, s'il y a lieu, l'alcool évaporé, puis à la liqueur refroidie on ajoute en éther sulfurique rectifié à 65° la moitié du poids de l'alcool employé; on mélange, on ajoute encore en eau distillée les poids réunis de l'alcool et de l'éther, on bouche et l'on agite; deux couches se produisent : l'une supérieure, colorée, formée d'éther, qui s'est emparée de l'huile grasse; l'autre inférieure et décolorée, contient la digitaline qui, devenue libre, cristallise aussitôt. On met le ballon dans un endroit frais. Deux jours après, on verse le tout dans un petit cylindre muni d'un tampon peu serré de coton; la liqueur mère s'écoule, puis la couche colorée; on entraîne par un peu d'éther ce qui reste de cette dernière, adhérente aux cristaux.

Obtenue ainsi, cette digitaline de première cristallisation est peu colorée; assez pure déjà pour en prendre le poids dans une analyse; seulement on déduit de la pesée un dixième, pour la digitine qui s'y trouve encore.

Pour l'avoir parfaitement blanche, deux purifications sont nécessaires; mais auparavant un traitement au chloroforme est

indispensable pour la séparer du reste de digitine qui nuirait à sa pureté.

La digitaline bien sèche, réduite en poudre fine, est dissoute dans 20 parties de chloroforme; la solution éclaircie est filtrée dans un cylindre à travers un tampon serré de coton; la liqueur passe limpide; on la distille à siccité, et l'on verse dans le ballon un peu d'alcool destiné, en se vaporisant, à déplacer les dernières traces de chloroforme. On dissout cette digitaline dans 30 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute 5 grammes de charbon animal lavé, en grains, on fait bouillir pendant dix minutes; la liqueur est filtrée et le noir épuisé, comme on l'a indiqué, enfin, on distille; la digitaline, cristallisée et sèche, tapisse les parois du ballon, mais elle est encore un peu colorée. On obtient le poids en pesant le ballon préalablement taré. Pour l'avoir blanche, on la dissout à chaud dans une quantité exactement suffisante d'alcool à 90° centésimaux, soit 6 à 8 grammes selon la richesse en digitaline. On ajoute à la solution la moitié en éther du poids de l'alcool employé et le double d'eau distillée, on bouche et l'on agite; la cristallisation commence bientôt. L'éther ne se sépare pas. On expose au frais de la nuit; le lendemain, la presque totalité de la digitaline s'est déposée en petits groupes blancs aiguillés; ce qu'elle retenait de matières colorantes reste dans la liqueur mère. On verse le tout dans un cylindre et on lave les cristaux avec de l'éther, comme il a été dit plus haut.

1,000 grammes de digitaline des Vosges de bonne qualité donnent environ 1 gramme de digitale cristallisée.

La digitaline se présente sous la forme de cristaux très-légers, très-blancs, formés d'aiguilles courtes et déliées groupées autour du même axe. Elle est très-amère, à peine soluble dans l'eau. L'alcool à 90° la dissout bien, l'alcool anhydre la dissout moins facilement. L'éther pur n'en dissout que des traces. Le chloroforme est son meilleur dissolvant.

La digitaline mise en contact avec une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré se colore en vert émeraude. Une très-légère chaleur facilite la réaction.

Granules de digitaline cristallisée.

	gr.
Digitaline cristallisée.	0,025
Sucre de lait pulvérisé.	4
Gomme arabique pulvérisée.	0,90
Sirop de miel.	Q. S.

Triturez longtemps la digitaline dans un mortier de porcelaine avec le sucre de lait et faites 100 granules argentés contenant chacun 1/4 de milligramme.

ÉMULSION DES MÉDICAMENTS INSOLUBLES DANS L'EAU

On emploie pour ces préparations la teinture de Quillaya saponaria à 1/5.

Écorce de Quillaya saponaria.	100 grammes.
Alcool à 90°.	500 —

Chauffez au bain-marie dans un appareil à digestion, maintenez pendant une demi-heure à une température voisine de l'ébullition laissez macérer pendant 48 heures en remuant de temps en temps et filtrez.

Émulsion de baume de Tolu.

Baume de Tolu.	2 parties.
Alcool à 90° cent.	10 —
Teinture de Quillaya.	10 —
Eau chaude.	78 —

Dissolvez le baume de Tolu dans l'alcool, ajoutez la teinture de Quillaya, puis l'eau.

Préparez de même les émulsions de baume de Copahu, de goudron, d'huile de Cade.

EUCALYPTUS GLOBULUS

(Myrtacées).

Parmi les nombreuses espèces de ce genre, l'attention des médecins s'est surtout fixée sur l'espèce *globulus*.

Toutes ses parties et surtout les feuilles sont imprégnées d'une

huile volatile aromatique ayant l'odeur d'essence de menthe, mais de nature particulière. Elle se dédouble en deux principes : l'eucalyptol ($C^{24}H^{18}$), et l'Eucalyptène $C^{24}H^{20}O^{2}$. — Cette dernière substance, qui est la plus importante a paru aux expérimentateurs dans le catarrhe pulmonaire, exempte des propriétés irritantes que présente le principe volatil non dédoublé.

L'eucalyptol est miscible à l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Préparations et doses.

Les mêmes que pour la Coca ; seulement nous proposons d'y ajouter, une *eau distillée* avec feuilles sèches 1 p. Eau Q. S. pour obtenir 4 p. Nous proposons aussi de préparer le sirop de la manière suivante :

Sirop d'Eucalyptus.

Feuilles d'Eucalyptus.	50 grammes.
Eau distillée d'Eucalyptus.	100 —
Eau.	Q. S.
Sucre.	650 grammes.

Faites infuser l'Eucalyptus dans 250 grammes d'eau, passez après trois heures avec expression, filtrez et complétez 250 grammes, ajoutez les 100 grammes d'eau distillée et faites fondre le sucre au bain-marie couvert.

FER

Bromure de fer.

FeBr = 108 ou ($FeBr^{2}$).

Limaille de fer.	40 grammes.
Eau distillée.	216 —
Brome.	80 —

On introduit l'eau puis le brome dans un matras, et l'on ajoute peu à peu la limaille de fer. On chauffe vers la fin pour compléter la réaction et jusqu'à ce que le liquide soit d'une belle couleur verte.

Lorsque la combinaison est terminée, on verse le tout, y compris l'excédant de fer, dans un flacon à l'émeri. La solution renferme le tiers de son poids de bromure de fer. Cette solution normale ne pouvant se conserver longtemps sans altération, il convient de la mettre le plus promptement possible sous la forme de sirop et surtout sous celle de pilules.

Un gramme de bromure de fer pur est entièrement précipité par 1^{gr},56 d'azotate d'argent.

Pilules de bromure de fer.

Solution normale à 1/3 filtrée.	15 grammes.
Limaille de fer porphyrisée.	0,10
Gomme arabique en poudre.	Q. S.
Réglisse en poudre.	Q. S.

On met la solution et le fer dans une capsule de porcelaine; on fait évaporer promptement jusqu'à ce que le liquide ait perdu les deux tiers de son poids; on le verse encore chaud dans un mortier de porcelaine très-sec et légèrement chauffé; on ajoute les poudres mélangées préalablement et en quantité suffisante pour former une masse pilulaire assez consistante que l'on divise en 100 pilules et que l'on roule dans le lycopode; on peut aussi les enrober d'un mélange de gomme et de sucre et les renfermer dans un flacon bien sec. Chaque pilule contient 0,05 de bromure de fer.

Sirop de bromure de fer.

Solution normale de bromure de fer à 1/3.	15 grammes.
Sirop de gomme à la fleur d'oranger. . . .	985 —

Mêlez.

20 grammes de ce sirop ou une cuillerée à bouche, contiennent 10 centigrammes de bromure de fer.

Protochlorure de fer.

$FeCl = 63,5$ ou ($FeCl^2$).

Acide chlorhydrique pur.	Q. V.
Limaille de fer pur..	Q. S.

Étendez l'acide de son volume d'eau, ajoutez la limaille de fer, chauffez légèrement vers la fin de l'opération.

Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, filtrez, évaporez à siccité aussi rapidement que possible. On obtient ainsi le chlorure ferreux anhydre.

En abandonnant au refroidissement les liqueurs convenablement évaporées, il se forme des cristaux verdâtres dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique et ayant pour formule FeCl, 4HO.

Sirop de protochlorure de fer.

	gr.
Sirop de gomme	800
Sirop de fleurs d'oranger	175
Eau de fleurs d'oranger	20
Protochlorure de fer sec	5

Faites dissoudre le protochlorure dans l'eau de fleurs d'oranger et ajoutez la solution au mélange des deux sirops.

20 grammes de ce sirop ou une cuillerée à bouche contiennent $0^{gr},10$ de sel de fer.

Pilules de protochlorure de fer.

Protochlorure de fer sec	10 grammes.
Poudre de guimauve	10 —
Mucilage	Q. S.

F. S. A. 100 pilules argentées contenant chacune $0^{gr},10$ de sel de fer.

Oxyde de fer dialysé.

Perchlorure de fer à 30°	100 grammes.
Ammoniaque à 22°	35 —

Ajoutez par petites quantités l'ammoniaque au perchlorure de fer.

Le précipité se dissout d'abord très-rapidement, puis demande plus longtemps pour disparaître.

La liqueur redevenue transparente est introduite dans le dialyseur.

On renouvelle souvent l'eau distillée dans laquelle plonge le vase qui renferme la solution ferrugineuse.

Après un temps plus ou moins long, la solution très-colorée ne précipite plus par l'azotate d'argent et n'a plus de réaction acide. Elle est absolument dépourvue du goût désagréable de certaines préparations ferrugineuses. Il reste toujours dans la liqueur une faible proportion d'acide chlorhydrique que l'on peut mettre en évidence en précipitant l'oxyde de fer par un léger excès d'ammoniaque, filtrant, ajoutant un excès d'acide nitrique puis du nitrate d'argent.

10 centimètres cubes sont évaporés, et d'après le résidu on voit combien il faut ajouter d'eau distillée pour faire une solution au centième.

Solution chlorhybrique de phosphate de protoxyde de fer ou chlorhydrophosphate de protoxyde de fer.

Chlorure ferreux	5	grammes.
Acide phosphorique médicinal	5	—
Eau distillée, pour faire 1 litre	Q. S.	

20 grammes de cette solution contiennent 0gr,10 de sel de fer.

Sirop de chlorhydro-phosphate de protoxyde de fer.

Chlorure ferreux	5	grammes.
Acide phosphorique médicinal	5	—
Eau distillée	350	—
Sucre concassé	640	—

Dissolvez le chlorure ferreux dans l'eau distillée, ajoutez l'acide phosphorique et faites fondre le sucre à une douce chaleur.

20 grammes de ce sirop ou une cuillerée à bouche contiennent 0gr,10 de sel de fer.

En remplaçant le sel ferreux par le sel ferrique, on obtient la solution et le sirop de chlorhydro-phosphate de peroxyde de fer.

Solution de pyrophosphate de fer et de soude.

Pyrophosphate de soude	25	grammes.
Sulfate ferrique sec	5	—
Eau distillée, pour faire 1 litre	Q. S.	

Dissolvez le pyrophosphate de soude dans 250 grammes d'eau, le sulfate ferrique dans 100 grammes; ajoutez, en remuant, la

solution ferrique à la solution de pyrophosphate et à la liqueur limpide et incolore ajoutez q. s. d'eau distillée pour faire 1 litre.

20 grammes de cette solution contiennent 0gr,10 de sel de fer.

Sirop de pyrophosphate de fer et de soude.

Pyrophosphate de soude	25	grammes.
Sulfate ferrique sec	5	—
Eau distillée	350	—
Sucre	620	—

Opérez la solution et dans la totalité de la liqueur faites fondre le sucre au bain-marie.

20 grammes de ce sirop ou une cuillerée à bouche contiennent 0gr,10 de sel de fer.

FÈVES DE CALABAR

Poudre de fèves de Calabar.

Fèves de Calabar	Q. V.

Concassez et faites sécher à l'étuve. Pilez dans un mortier couvert et passez la poudre à travers un tamis de soie fin. On pulvérise presque sans résidu.

Teinture de fèves de Calabar.

Fèves de Calabar pulvérisées	100	parties.
Alcool à 80 degrés cent	500	—

Faites macérer pendant dix jours ; passez avec expression et filtrez.

Ésérine.

Fève de Calabar pulvérisée	100 parties.
Acide tartrique	1 partie.
Bicarbonate de potasse pulvérisé	Q. S.
Alcool à 90° cent	Q. S.
Éther rectifié et lavé	Q. S.

Épuisez par plusieurs digestions au bain-marie la fève de Calabar mélangée avec l'acide tartrique, à l'aide de l'alcool

employé en quantité convenable (environ trois fois le poids de la poudre à chaque digestion). Distillez les liqueurs réunies et filtrez ; chauffez le résidu au bain-marie et à l'air libre jusqu'à ce qu'il ne renferme plus d'alcool. Après refroidissement délayez l'extrait à l'aide d'une petite quantité d'eau distillée, filtrez au papier pour séparer la résine insoluble.

Agitez la liqueur filtrée avec de l'éther rectifié et lavé jusqu'à ce que ce véhicule ne se colore plus sensiblement. Deux ou trois traitements suffisent généralement.

Traitez la liqueur aqueuse qui renferme l'ésérine à l'état de tartrate acide par un léger excès de bicarbonate de potasse, jusqu'à réaction alcaline. Agitez à plusieurs reprises cette liqueur avec de l'éther, qui enlève alors l'ésérine mise en liberté et l'abandonne par cristallisation, ou par évaporation spontanée. On la purifie par de nouvelles cristallisations dans l'éther.

L'ésérine pure est incolore ou légèrement rosée; elle cristallise en lames minces de forme rhombique. Le plus souvent elle se présente dans le commerce sous forme de paillettes jaunâtres ou de masses amorphes plus ou moins colorées par l'action de l'air.

Peu soluble dans l'eau elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Traitée par la potasse ou la soude en solution à 1/100e, elle prend rapidement une coloration rouge caractéristique. Chauffée au bain-marie dans un ballon au contact d'un excès d'ammoniaque, elle donne par évaporation de ce liquide à l'air libre une magnifique couleur bleue très-soluble dans l'eau ; cette solution traitée par les acides produit une très-belle liqueur dichroïque, violette et transparente par transmission, et rouge carmin trouble par réfraction. L'ésérine jouit de la propriété de contracter énergiquement la pupille.

Un kilogramme de fèves de Calabar donne en moyenne un gramme d'ésérine.

Bromhydrate neutre d'ésérine.

Se prépare, à l'aide de l'acide bromhydrique incolore, comme le sulfate; sa solution évaporée en consistance sirupeuse cristallise

dans l'espace de quelques jours en masses fibreuses, rarement incolores et *non* déliquescentes.

Le bromhydrate neutre d'ésérine s'emploie comme le sulfate et aux mêmes doses quoiqu'il renferme un peu moins d'ésérine.

Sulfate neutre d'ésérine.

Ce sel s'obtient en saturant directement et *rigoureusement* une quantité déterminée d'ésérine par de l'acide sulfurique dilué au dixième ou bien encore en agitant de l'éther tenant en dissolution de l'ésérine avec une solution titrée d'acide sulfurique de façon à ne pas dépasser le point de saturation.

La solution filtrée de sulfate d'ésérine est évaporée rapidement à siccité à l'aide d'une douce chaleur.

Le sulfate d'ésérine peut cristalliser en longues aiguilles prismatiques réunies en groupes rayonnés, mais très-difficilement : aussi est-il préférable de le conserver à l'état amorphe et dans uu flacon soigneusement bouché, car il est très-déliquescent.

Le sulfate d'ésérine s'emploie comme l'ésérine à l'intérieur sous forme de granules dosés à 1 milligramme. Il s'emploie également pour les yeux en solution renfermant 2 à 5 centigrammes de sel pour 10 grammes d'eau distillée.

Les solutions renfermant de l'ésérine pure ou combinée s'altérant assez rapidement au contact de l'air en se colorant en rouge, ne doivent être preparées qu'en petite quantité et au fur et à mesure des besoins.

Glycéré d'extrait alcoolique de fèves de Calabar.

Se prépare au 10e, au 20e ou au 100e en faisant dissoudre par simple mélange et à l'aide d'une douce chaleur l'extrait alcoolique de fèves de Calabar dans la glycérine qui doit le dissoudre entièrement.

GLYCÉRÉS

Glycéré de sous-nitrate de bismuth.

Glycéré d'amidon	90	grammes.
Sous-nitrate de bismuth	10	—

Mêlez avec soin à froid,

Préparez de même les glycérés de céruse, d'oxyde de zinc, de calomel.

Glycéré laudanisé.

Glycéré d'amidon	90	grammes.
Laudanum de Sydenham	10	—

Mêlez.

Préparez de même le glycéré d'extrait de saturne.

Glycéré d'extrait de ratanhia.

Glycéré d'amidon	90	grammes.
Extrait de ratanhia	10	—

Faites dissoudre l'extrait de ratanhia dans la plus petite quantité possible de glycérine et ajoutez au glycéré d'amidon.

GOUDRON

Eau de goudron.

Goudron végétal choisi	5	grammes.
Sciure de bois de sapin	10	—
Eau distillée ou de pluie	1.000	—

Divisez le goudron en le mêlant intimement à la sciure de bois de sapin, mettez-le en contact avec l'eau pendant 24 heures, en ayant soin d'agiter de temps en temps. — Filtrez — Le goudron végétal de bonne qualité doit être d'aspect brun rouge, transparent, exempt de grumeaux résineux et originaire soit de Norwége, soit des Landes.

Si l'on employait de l'eau commune ou séléniteuse, le produit ne se conserverait pas et contracterait une odeur d'hydrogène sulfuré.

1,000 grammes de cette eau contiennent au minimum 1 gramme d'extrait de goudron.

Sirop de goudron.

Goudron végétal choisi.	15 grammes.
Sciure de bois de sapin.	30 —
Eau distillée ou de pluie.	1.000 —
Sucre.	Q. S.

Divisez le goudron en le mêlant avec de la sciure. Versez dessus l'eau chauffée à 60°, agitez de temps en temps. — Au bout de deux heures filtrez sur le sucre et faites au bain-marie, en vase clos, un sirop dans les proportions de 100 grammes de liquide pour 190 grammes de sucre.

IODE

Iodoforme.

$C^2HI^3 = 194$ ou (CHI^3).

Carbonate de potasse pur.	2 parties.
Iode.	2 —
Alcool à 84° cent.	5 —
Eau distillée.	15 —

On met dans un matras le sel de potasse, l'eau, l'alcool et l'iode réduit en poudre ; on chauffe le tout au bain-marie jusqu'à décoloration des liqueurs.

A ce moment, on ajoute une demi-partie d'iode pulvérisé, et l'on chauffe ensuite en renouvelant l'addition de ce métalloïde jusqu'à ce que le liquide reste légèrement coloré en brun. On le décolore alors par l'addition d'une goutte ou deux de potasse caustique, et par le refroidissement on obtient des cristaux d'iodoforme. On les recueille sur un filtre, on les lave légèrement à l'eau distillée froide, puis on les sèche sur du papier buvard et on les enferme dans des flacons bien bouchés.

Nota. Par l'évaporation des eaux mères, on obtient une forte proportion d'iodure de potassium.

L'iodoforme cristallise en lamelles hexagonales d'un beau jaune citron, à odeur vive, safranée. Il se volatilise sans résidu à une douce chaleur ; mais une température de 120° le décompose en partie. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther. La potasse le détruit presque en totalité.

L'iodoforme pur ne doit pas céder à l'eau de sels fixes. Il doit se dissoudre complétement dans l'alcool bouillant. Calciné fortement au contact de l'air, il ne doit pas laisser de résidu.

Sirop iodotannique.

Iode.	1 gramme.
Alcool à 90° cent.	11 grammes.
Sirop de ratanhia du Codex.	988 —

Opérez comme pour le sirop de raifort iodé.

Si l'on veut obtenir la préparation de suite, il suffit de porter le mélange à une température de 50 à 60°. Au bout de peu de temps la combinaison est complète, ce qui est indiqué par le retour de la belle couleur rouge primitive du sirop de ratanhia.

Ce sirop contient un millième de son poids d'iode.

Sirop d'iodure d'amidon.

Iodure d'amidon soluble.	10 grammes.
Eau distillée.	350 —
Sucre blanc grossièrement pulvérisé. . . .	640 —

Dissolvez l'iodure d'amidon dans l'eau distillée, et filtrez. Employez ensuite cette liqueur pour dissoudre le sucre à une très-douce chaleur.

20 grammes de ce sirop renferment environ 2 centigrammes d'iode. On prépare facilement l'iodure d'amidon soluble en prenant : amidon nitrique, 9 parties; iode, 1 partie. On dissout l'iode pulvérisé dans suffisante quantité d'alcool à 90° cent., on y ajoute l'amidon nitrique (1), et l'on dessèche le mélange au bain-marie à une douce température. On triture ensuite le produit desséché avec suffisante quantité d'eau distillée pour en faire une pâte molle qu'on chauffe au bain-marie dans un matras, jusqu'à ce qu'elle devienne entièrement soluble dans l'eau. On peut s'en assurer en en prenant un peu de temps en

(1) L'amidon nitrique s'obtient en arrosant 1,000 parties d'amidon de 300 parties d'eau aiguisée de 2 parties d'acide azotique. On laisse sécher à l'air.

temps à l'extrémité d'un agitateur en verre, et en le délayant dans de l'eau pure.

Sirop de raifort iodé.

Iode	1 gramme.
Alcool à 90° cent.	11 grammes.
Sirop de raifort composé	988 —

Faites dissoudre l'iode dans l'alcool, filtrez. Mêlez exactement la dissolution au sirop. Au bout de vingt-quatre heures de contact, à la température ambiante, la combinaison sera complète et le sirop aura repris sa couleur primitive.

Dans cette préparation l'iode est dissimulé aux réactifs ordinaires.

Ce sirop contient un millième de son poids d'iode.

JABORANDI

(Pilocarpus pinnatus.) — Rutacées.

Les feuilles et la partie corticale de cet arbuste sont les seules parties employées en médecine. Elles contiennent, outre la pilocarpine, une huile essentielle d'une nature particulière composée en grande partie d'un carbure d'hydrogène, et de diverses autres substances non encore étudiées.

Les feuilles de Jaborandi sont employées en médecine sous les mêmes formes et aux mêmes doses que les feuilles de Coca.

Poudre.
Tisane.
Vin.
Élixir.
Extrait.
Sirop.

Pilocarpine.

Épuisez les feuilles ou l écorce de Jaborandi par l'alcool à 80° cent. additionné d'acide chlorhydrique dans la proportion de 8 grammes par litre. Distillez et évaporez en consistance d'extrait liquide.

Reprenez par une petite quantité d'eau distillée, filtrez. Trai-

tez par l'ammoniaque en léger excès et par une grande quantité de chloroforme. On distille le chloroforme; on dissout le résidu dans l'eau distillée acidulée par l'acide chlorhydrique, on filtre. On traite de nouveau par le chloroforme et l'ammoniaque.

La solution chloroformique est agitée avec de l'eau à laquelle on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour saturer la pilocarpine. Les matières étrangères restent dans le chloroforme et par évaporation de la liqueur aqueuse on obtient du chlorhydrate très-bien cristallisé en longues aiguilles s'irradiant autour d'un centre commun.

Le chlorhydrate dissous dans l'eau distillée puis traité par l'ammoniaque et le chloroforme donne la pilocarpine par évaporation de la solution chloroformique.

La pilocarpine se présente sous une forme molle, visqueuse; elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Elle offre tous les caractères chimiques des alcaloïdes et dévie fortement à droite le plan de la lumière polarisée.

LITHIUM

Benzoate de lithine.

$LiO, C^{14}H^{5}O^{3}, 2HO = 146$ ou $(C^{7}H^{5}O^{2}Li, H^{2}O)$.

Acide benzoïque.	122	grammes.
Carbonate de lithine.	37	—

Délayez l'acide benzoïque dans dix parties d'eau, ajoutez le carbonate de lithine et chauffez. La solution se fait avec effervescence et par évaporation on obtient de beaux cristaux prismatiques très-aplatis et plus ou moins allongés.

Il est très-soluble dans l'eau.

Un gramme de ce sel calciné, puis traité par un léger excès d'acide *sulfurique et chauffé* au rouge doit donner $0^{gr},376$ de sulfate de lithine.

Bromure de lithium.

LiBr = 87 ou (LiBr).

Brome	80 grammes.
Limaille de fer	Q. S.
Eau distillée	300 grammes.
Carbonate de lithine	38 —

Préparez le bromure de fer ainsi qu'il a été indiqué, filtrez et ajoutez aux liqueurs encore chaudes le carbonate de lithine; chauffez vers la fin de l'opération pour compléter la double décomposition. Les liqueurs doivent être faiblement alcalines. Filtrez pour séparer le carbonate de fer précipité, lavez le précipité avec q. s. d'eau distillée, évaporez et coulez en plaques que vous enfermerez de suite dans des flacons bien secs.

Un gramme de bromure de lithium est entièrement précipité par 1gr,95 d'azotate d'argent.

Carbonate de lithine.

$LiO, CO^2 = 37$ ou (CO^3Li^2).

Le carbonate de lithine se prépare en grand en traitant le lépidolithe, mica à base de potasse et de lithine.

C'est une poudre blanche, soluble dans 100 parties d'eau froide. Traité par HCl étendu, il se dissout avec effervescence et la solution évaporée à siccité laisse un résidu qui dissous dans l'alcool communique à la flamme une belle couleur pourpre. Le chlorure dissous dans l'eau donne un précipité par le phosphate de soude.

Un gramme de ce sel traité par l'acide sulfurique, puis évaporé et chauffé au rouge doit donner 1gr,48 de sulfate de lithine qui redissous dans l'eau distillée ne précipite ni par l'oxalate d'ammoniaque ni par l'eau de chaux.

Sels effervescents.

Carbonate de lithine effervescent.

Acide citrique	40 grammes.
Bicarbonate de soude	50 —
Carbonate de lithine	10 —

Mêlez les poudres, placez-les dans un vase à fond plat à large surface, chauffez à 100° environ en remuant continuellement la poudre jusqu'à ce qu'elle prenne la forme granulaire; puis au moyen de tamis appropriés obtenez des granules de grosseur convenable et uniforme et conservez la préparation dans des bouteilles bien fermées.

Préparez de même :

Le citrate de lithine effervescent,

Le citrate de fer effervescent,

Le tartrate de potasse et de fer effervescent, etc.

Citrate de lithine.

$C^{12}H^5O^{11}, 3LiO, 4HO = 246$ ou $(C^6H^5O^7Li^3, 2H^2O)$.

Acide citrique	186 parties.
Carbonate de lithine	100 —

Dissolvez l'acide citrique dans dix fois son poids d'eau, saturez à l'ébullition par le carbonate de lithine et évaporez à une douche chaleur.

On obtient aussi de beaux cristaux prismatiques allongés contenant 4 équivalents d'eau.

Le citrate desséché à 100° retient une molécule d'eau. Pour obtenir le citrate anhydre, il faut porter la température à 115°.

Ce sel est soluble dans 25 parties d'eau froide.

En calcinant 1 gramme de citrate de lithine cristallisé, traitant le résidu par un léger excès d'acide sulfurique et chauffant au rouge, on doit obtenir 0gr,223 de sulfate de lithine.

Iodure de lithium.

$Li, I = 134$.

Iode	127 grammes.
Limaille de fer	35 —
Carbonate de lithine	38 —
Eau distillée	300 —

Préparez la solution d'iodure de fer avec la totalité de l'eau distillée, filtrez, ajoutez le carbonate de lithine aux liqueurs

encore chaudes et portez à l'ébullition pour compléter la double décomposition ; la liqueur doit être légèrement alcaline. Filtrez, lavez le précipité, évaporez et coulez en plaques l'iodure de lithium fondu.

Il est blanc, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Un gramme d'iodure de lithium sec et pur est entièrement précipité par 1gr,27 d'azotate d'argent.

Lactate de magnésie.

$MgO, C^6H^5O^5, 3HO = 128$ ou $(C^3H^5O^3)^2Mg, 3H^2O$.

Acide lactique.	Q. V.
Carbonate de magnésie.	Q. S.

Étendez l'acide de dix parties d'eau et saturez à l'ébullition par le carbonate de magnésie.

Filtrez et abandonnez à l'évaporation à une douce chaleur.

Sel blanc cristallisé en petits prismes allongés, aplatis ; soluble dans environ 20 parties d'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool.

Sulfite de magnésie.

$MgO, SO^2, 3HO = 79$ ou $(SO^3Mg, 3H^2O)$.

On peut l'obtenir par double décomposition entre le sulfate de magnésie et le sulfite neutre de soude, mais il est préférable, de le préparer en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de magnésie. Lorsqu'il ne se produit plus d'effervescence et lorsque la liqueur fortement agitée conserve l'odeur de l'acide sulfureux, on suspend l'émission de ce gaz ; on recueille sur un filtre ou sur une toile le précipité obtenu ; on lui fait subir un léger lavage ; puis on le comprime et on le fait sécher rapidement à une très-douce température. Il doit être conservé à l'abri de l'air.

C'est un sel blanc à saveur terreuse avec un arrière-goût d'acide sulfureux. Il est soluble dans 20 parties d'eau. Il se dissout plus facilement dans la solution d'acide sulfureux, qui l'abandonne ensuite par évaporation, en cristaux prismatiques

transparents. Exposé à l'air, il en absorbe assez rapidement l'oxygène.

100^{cc} d'une solution contenant par litre 0.79 de sulfite de magnésie pur additionnés d'empois d'amidon absorbent 10^{cc} de solution iodée à 12^{gr},7 par litre avant de donner une coloration bleue persistante.

Extrait de malt.

Orge germée desséchée à 50°. . . . . Q. V.

On prend de l'orge germée dont la tigelle a atteint les deux tiers de la longueur du grain, on broie au moulin, on traite par deux parties d'eau à la température ordinaire en remuant de temps en temps et l'on passe avec expression après 5 ou 6 heures de contact; on filtre et l'on évapore dans des vases à large surface à une température ne dépassant pas 45°.

Azotate mercureux bibasique ou turbith nitreux.

$AzO^5(Hg^2O)^2, HO = 479$ ou $(Hg(AzO^3)^2, Hg^2O + H^2O)$.

Azotate mercureux cristallisé du Codex. . .	1 partie.
Eau bouillante.	10 parties.

Pulvérisez le sel aussi finement que possible et délayez-le dans l'eau bouillante en agitant pendant quelque temps. Lorsque la poudre est devenue jaune verdâtre, laissez-la se déposer au fond du vase; décantez le liquide surnageant et lavez le dépôt à plusieurs reprises avec de l'eau froide. Faites-le ensuite sécher et conservez-le à l'abri de la lumière.

Le *turbuth nitreux* est pulvérulent, jaune verdâtre pâle, insoluble dans l'eau mais complétement soluble dans l'acide azotique pur. Sa poudre noircit par la potasse. Lorsqu'on le calcine fortement, il dégage des vapeurs rutilantes, du mercure qui se condense en globules métalliques et ne laisse aucun résidu fixe.

(*La fin au prochain numéro.*)

Le Gérant : Georges MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Remarques sur la présence de la benzine dans le gaz de l'éclairage; par M. BERTHELOT.

1. Le pouvoir éclairant du gaz parisien paraît dû, en majeure partie à la présence de la vapeur de benzine, les autres carbures condensés s'y trouvant en proportion beaucoup plus faible : telle est la conclusion à laquelle je suis arrivé, dans des recherches publiées l'an dernier.

Il m'a paru utile de contrôler mes premiers résultats par de nouvelles analyses.

2. C'est au moyen de l'acide nitrique fumant que je suis parvenu à démontrer l'existence prépondérante de la benzine dans le gaz d'éclairage, soit 3 centièmes environ en volume. L'emploi qualitatif de ce réactif est déjà décisif; car il produit de la nitrobenzine, composé très-caractéristique.

8 à 10 centimètres cubes de gaz d'éclairage suffisent à la rigueur pour préparer l'aniline et son dérivé bleu.

L'emploi quantitatif de l'acide nitrique fumant est plus délicat. En effet, cet agent est susceptible d'attaquer peu à peu non-seulement la benzine, mais aussi la plupart des autres carbures d'hydrogène, avec formation d'acide oxalique et d'autres substances, signalées par divers observateurs. Ce qui en rend cependant l'emploi possible et légitime dans l'analyse, c'est cette double circonstance : d'une part que les carbures les plus altérables (propylène, allylène, etc.) n'existent qu'à l'état de traces dans le gaz parisien; et, d'autre part, que l'éthylène (qui n'y est guère plus abondant d'ailleurs) n'est pas attaqué d'une manière sensible par l'acide nitrique fumant, dans les conditions de courte durée, de basse température et de dilution progressive où j'opère, et où la benzine est au contraire absorbée. En raison de ces faits, on peut analyser le gaz d'éclairage à $\frac{1}{200}$ près, par les procédés rappelés ici.

3. J'ai contrôlé ces résultats en brûlant les gaz dans l'eudiomètre, avant et après l'action de l'acide nitrique. Voici quelques-unes des vérifications :

(I). Hydrogène $= 89^{vol},5$; oxygène $= 60,5$. On fait détoner. Diminution totale $= 134^{vol},0$; ce qui répond à H $= 89,3$; Az $= 0,2$.

(II). H $= 134^{vol},5$; on y ajoute quelques gouttes de benzine pure; ce qui porte le volume à 143,0. On sépare par transvasement le gaz de l'excès de liquide, et l'on y ajoute de l'hydrogène, jusqu'à porter le volume total à $212^{vol},5$. Ce qui fait en centièmes :

$$H = 95,8;\ C^{12}H^{6} = 4,0;\ Az = 0,2.$$

(III). On brûle ce mélange dans l'eudiomètre. L'analyse indique : H $= 95,7$; $C^{12}H^{6} = 4,1$; Az $= 0,2$ en volumes.

(IV). Ce mélange est introduit, sur l'eau, dans un petit flacon qui en renferme $13^{cc},85$; on le traite par 1 centimètre cube d'acide nitrique fumant (densité $= 1,46$) (1), en observant les précautions décrites dans un autre mémoire. Au bout d'une demi-minute d'agitation, on transvase le gaz dans un tube gradué, et on le traite par la potasse. Il reste $13^{cc},3$; ce qui fait pour 100 volumes : $C^{12}H^{6}$ absorbée $= 4,0$ (gaz humide) ou 4,1 (gaz sec).

(V). Comme contrôle, ce résidu transporté sur le mercure a été brûlé dans l'eudiomètre. On a obtenu :

$$H = 99,0;\ C^{12}H^{6} \text{ ou } C^{12}H^{5}AzO^{4} = 0,2;\ Az = 0,8$$

(ce dernier introduit en partie pendant les opérations). Les résultats pourraient aussi être interprétés, sans erreur bien sensible, en admettant 1,2 d'oxyde de carbone formé dans la réaction. En somme, l'acide a absorbé en totalité, ou sensiblement, la benzine, sans agir sur l'hydrogène.

(VI). On mélange l'hydrogène et l'éthylène dans les rapports

$$H = 93,8;\ C^{4}H^{4} = 6,0;\ Az = 0,2.$$

(VII). On traite $138^{vol},5$ de ce mélange par l'acide nitrique fumant. Le volume se réduit à 138,0; on transporte ce résidu sur le mercure, et on le brûle dans l'eudiomètre, ce qui fournit :

$$H = 93,6;\ C^{4}A^{4} = 5,9;\ Az = 0,5.$$

(1) L'acide pesant 1,36 n'absorbe pas nettement la benzine dans ces conditions, vers 10 à 12°. L'acide fumant employé ne doit renfermer que des proportions d'acide nitreux nulles ou très-faibles.

L'éthylène n'a donc été absorbé que dans une proportion négligeable.

(VIII). On traite 138^{vol}.5 d'éthylène pur par l'acide nitrique fumant, dans les mêmes conditions. Dans deux essais, on a trouvé le volume réduit à 132 et 131, c'est-à-dire une absorption de 5 centièmes, soit les deux tiers environ du volume de l'acide nitrique employé, soit encore un vingtième du volume total de l'éthylène. Cette faible absorption est-elle due à une action dissolvante proprement dite, ou à un commencement d'attaque? C'est ce que je ne saurais décider. En tout cas, on est autorisé à admettre, d'après les essais (VII) et VIII), que la réaction lente produite par l'acide nitrique, dans les conditions désignées, est à peu près proportionnelle à la richesse des mélanges gazeux en éthylène, surtout quand cette richesse est minime; c'est-à-dire que le procédé est applicable sans erreur sensible à un mélange renfermant seulement quelques centièmes d'éthylène.

4. Avant d'appliquer ces résultats à l'analyse du gaz d'éclairage, je crois nécessaire de dire quelques mots de la réaction de l'acide sulfurique sur la vapeur de benzine, point sur lequel je dois faire une rectification, bien que la réaction en question n'ait joué aucun rôle dans mes analyses effectives.

J'ai reconnu que l'acide sulfurique monohydraté ou dilué ne saurait être employé dans des expériences précises, pour séparer la vapeur de benzine des autres carbures gazeux.

L'éthylène résiste également, 2 ou 3 centièmes seulement du gaz pur se trouvant absorbés.

Au contraire, le propylène est absorbé complétement par le même acide SO^4H, HO, au bout de trois minutes d'agitation énergique. L'acétylène l'est aussi, mais au bout de vingt-cinq minutes seulement.

L'acide plus étendu, tel que $SO^4H, 2HO$, absorbe lentement le propylène; plus lentement encore l'acétylène; tandis qu'il agit immédiatement sur la vapeur d'ether.

L'acide bihydraté SO^4H, HO peut être employé pour séparer le propyléne et les carbures analogues, lorsqu'ils sont mêlés avec l'éthylène et la vapeur de benzine. Au contraire, la sé-

paration des deux derniers carbures l'un de l'autre réclame l'emploi de l'acide nitrique fumant.

5. Je vais maintenant établir que la portion du gaz d'éclairage parisien absorbable par l'acide nitrique fumant offre une composition voisine de celle de la benzine. On parvient à cette démonstration en suivant la méthode générale que j'ai proposée en 1857, laquelle consiste à comparer les équations eudiométriques avant et après l'action d'un dissolvant.

Voici les résultats observés :

		vol.
IX).	Gaz d'éclairage parisien, recueilli vers 2 heures de l'après-midi, et lavé à la potasse	100,0
	Après combustion, acide carbonique	57,5
	Diminution totale du volume	216,0
(X).	Même gaz, cède à l'acide nitrique fumant (benzine supposée).	2,9
(XI).	Le résidu	97,1
	Après combustion dans l'eudiomètre, acide carbonique	41,8
	Diminution totale	190,0

D'où il suit que le gaz absorbé par l'acide nitrique, soit. 2,9

A fourni : acide carbonique 57,5 — 41,8 15,7

La diminution totale correspondante étant 216,0 — 190,0 . . 26,0

Les rapports entre le volume du gaz absorbé par l'acide nitrique, le volume de l'acide carbonique correspondant et la diminution totale, sont 1 : 5,4 : 8,9.

Tandis que l'équation

$$C^{12}H^6 + O^{30} = 6C^2O^4 + 3H^2O^2$$

indique les rapports 1 : 6 : 8,5.

La concordance, sans être absolue, est aussi approchée qu'on peut l'espérer dans des essais de cette nature.

6. Les données quantitatives et qualitatives s'accordent donc pour faire regarder la portion éclairante du gaz parisien comme constituée, en majeure partie, par la vapeur de benzine. Observons d'ailleurs qu'une dose d'éthylène et même d'acétylène, équivalente en carbone, soit 9 centièmes, ne produirait pas un effet lumineux équivalent, le pouvoir éclairant d'une flamme paraissant dû, non-seulement au rapport numérique du carbone à l'hydrogène, seul invoqué dans l'ancienne théorie de Davy, mais aussi à la condensation de ces éléments contenus

dans l'unité de volume, donnée que M. Frankland fait intervenir avec raison. La nature même des substances combustibles joue un rôle important, attendu que les combinaisons très-stables et capables de subsister quelques instants, même aux plus hautes températures développées dans l'intérieur de la flamme, telles que la benzine, interviennent d'une manière spéciale dans la composition de la lumière émise pendant la combustion.

Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide, à la température du rouge sombre; par M. BOUSSINGAULT.

Il y a une vingtaine d'années, M. Boussingault s'était proposé ce problème : *Extraire, pour les besoins des arts et en quantité considérable, le gaz oxygène de l'atmosphère.*

Après avoir rappelé les recherches qu'il a faites depuis cette époque, il poursuit ainsi : J'ai cru devoir revenir, en me plaçant à un point de vue purement scientifique, sur l'étude du procédé d'extraction de l'oxygène de l'atmosphère, à l'occasion des travaux si remarquables de MM. Henri Sainte-Claire Deville et Debray sur la dissociation, parce que j'entrevoyais dans ce domaine la possibilité, je pourrais dire la certitude d'effectuer la décomposition du bioxyde de baryum à un degré de chaleur assez faible pour que la baryte résidue conservât pleine et entière la faculté d'absorber l'oxygène qu'elle perd en partie à une température élevée.

La première tentative que je fis, dans l'espoir d'atteindre ce but, consistait à faire intervenir la vapeur d'eau; cet essai m'avait été suggéré par les observations de Gay-Lussac sur la décomposition du carbonate de chaux. Je ne saurais mieux faire, au reste, que de reproduire textuellement la description de l'expérience fondamentale de l'illustre chimiste.

« Du marbre en fragments fut chauffé dans un tube de porcelaine, jusqu'au point où la décomposition commençait. Ayant laissé tomber la température au rouge sombre, l'acide carbonique cessa de se montrer. A ce moment on fit passer dans le tube de la vapeur aqueuse : l'acide carbonique reparut aussitôt

en abondance. L'arrivée de la vapeur ayant été interceptée, le dégagement du gaz carbonique s'arrêta immédiatement. Il semble donc démontré que la vapeur d'eau favorise réellement la décomposition du carbonate de chaux par la chaleur, puisque, par son concours, cette décomposition a lieu à une température inférieure à celle qui est ordinairement nécessaire. »

Gay-Lussac ajoute :

« L'action de l'eau paraît purement mécanique. Quand le carbonate de chaux exposé à la chaleur est arrivé au point où commence sa décomposition, il se forme autour de lui une atmosphère d'acide carbonique libre, qui presse sur l'acide carbonique, restant en combinaison, en sorte que celui-ci, pour se dégager, doit vaincre la pression exercée par cette atmosphère. Or cela ne saurait avoir lieu qu'en élevant davantage la température, ou bien en entraînant l'acide carbonique à mesure qu'il apparaît, en faisant le vide, ou bien encore en le déplaçant, soit par la vapeur d'eau, soit par tout autre fluide élastique, tel que l'air atmosphérique. »

On est arrivé, en effet, aux mêmes résultats en remplaçant le courant de vapeur par un courant d'air.

Gay-Lussac termine par cette réflexion :

« Que la décomposition du carbonate de chaux rendue plus facile par l'accès de la vapeur et plus nettement encore par l'action du vide ne doit pas être un fait isolé, et qu'on peut établir en principe que, si dans une décomposition opérée par la chaleur, ou par un agent chimique, il y a production d'un ou de plusieurs éléments gazeux, on favorise cette décomposition en plaçant le corps à décomposer dans le vide, ou en empêchant les fluides élastiqués qui se dégagent d'exercer une pression sur ce corps. »

Dans cette interprétation, on voit évidemment poindre le phénomène de la dissociation, tel que le comprend M. Henri Sainte-Claire Deville, et les intéressantes observations de M. Debray sur les tensions de dissociation du spath calcaire à diverses températures rendent compte de faits constatés par Gay-Lussac.

Je ne crois pas devoir insister davantage sur ces belles recherches; je me suis borné à en dégager cette conséquence

que, dans le vide, il devait arriver que le bioxyde de baryum serait dissocié en baryte fixe et en oxygène gazeux, à une température notablement inférieure à celle qui est nécessaire pour séparer ces deux éléments à la pression ordinaire de l'atmosphère. C'est ce qui ressort pleinement des expériences dont je vais présenter les résultats généraux.

I. On a rempli un tube de verre de Bohême avec des fragments de bioxyde de baryum; on a fait le vide au moyen de la trompe à mercure de Sprengel, puis on a chauffé au rouge sombre. En continuant à faire fonctionner la trompe, on a retiré près de 2 litres d'oxygène, le volume de gaz que devait fournir le bioxyde employé,

II. Du bioxyde de baryum étant placé dans un tube, on a maintenu la température au rouge sombre pendant deux heures; il n'est apparu que quelques bulles de gaz dnes à la dilatation de l'air resté dans l'appareil. En faisant agir la trompe à mercure, l'oxygène s'est dégagé, et, en le mesurant, on a pu se convaincre que la totalité du bioxyde avait été décomposée.

III. Dans une autre expérience, le tube renfermant le bioxyde fut porté au rouge cerise faible; il n'y eut aucune émission de gaz. On fit le vide, et aussitôt l'oxygène se dégagea beaucoup plus rapidement qu'au rouge sombre.

IV. Un tube contenant du bioxyde fut chauffé au rouge sombre; en appliquant le vide, on détermina un courant d'oxygène, puis on laissa tomber le feu. Par l'effet du refroidissement, l'oxygène dégagé fut promptément absorbé par la baryte devenue libre, pour reconstituer du bioxyde. Le vide fut rétabli dans l'appareil par suite de cette absorption. En faisant varier la température du tube, on déterminait ainsi, alternativement, l'émission et la réabsorption du gaz oxygène. C'est là, on le remarquera, un fait analogue à celui observé par M. Debray dans son expérience sur la dissociation du carbonate de chaux.

Toujours après la dissociation, accomplie entre le rouge sombre et le rouge cerise, la baryte recouvre toutes ses propriétés, entre autres celle d'absorber énergiquement l'oxygène.

Avec la trompe à mercure de Sprengel, on recueille le gaz oxygène dégagé; toutefois l'opération est assez longue et fort

assujettissante. Pour agir sur de notables quantités de matière, il est préférable de se servir de la trompe à eau d'Alvergniat, à l'aide de laquelle on obtient un vide suffisant. Celle dont je disposais n'ayant pas de chambre à gaz, j'ai dû doser l'oxygène dégagé en pesant le bioxyde avant et après sa décomposition. A cet effet on mettait le bioxyde dans une longue nacelle en platine introduite dans un tube de porcelaine, maintenu, pendant le vide, au rouge sombre. La perte en poids a constamment répondu à celle devant résulter de la dissociation.

Je n'ai pas à préciser ici le degré de chaleur auquel commence à se manifester cette dissociation du bioxyde de baryum, ma communication ayant uniquement pour objet de faire connaître ce fait intéressant, peut-être susceptible d'application, que, à une même température, sous la pression atmosphérique, la baryte condense le gaz oxygène qui se sépare aussitôt que le bioxyde formé est soumis à l'action du vide. En d'autres termes, le bioxyde de baryum ne peut pas exister dans le vide, au rouge sombre.

Transformation de l'acide pyrotartrique normal en acide dibromopyrotartrique et en acide dibromosuccinique; par MM. Edme Bourgoin et E. Reboul.

L'action du brome sur l'acide pyrotartrique normal, dans la proportion de deux molécules du premier corps pour une du second, est assez complexe. Elle varie d'ailleurs avec la température à laquelle la réaction a lieu et aussi avec la quantité d'eau en présence de laquelle on opère.

Lorsque l'on chauffe en vase clos à 145°, $8^{gr},5$ d'acide pyrotartrique normal avec 21 grammes de brome et 10 centimètres cubes d'eau, le brome est complétement absorbé en moins de deux heures. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance, accompagné d'un mélange à volumes à peu près égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. A l'évaporation, le liquide aqueux s'est fortement coloré en rouge et il a été impossible d'en retirer aucun principe défini. Cette expérience démontre que l'acide pyrotartrique normal

est facilement attaqué par le brome et que sa stabilité, vis-à-vis de cet agent, est loin d'être aussi grande que celle de son homologue inférieur, l'acide succinique.

Si l'on recommence l'expérience en maintenant la température à 118-120°, il faut environ neuf heures pour que le brome disparaisse. De l'acide bromhydrique et de l'acide carbonique prennent seulement naissance. Par le refroidissement, le contenu du tube, qui est incolore et transparent, laisse déposer spontanément une notable quantité de cristaux, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, ils ne fondent pas; vers 200°, ils se colorent légèrement; au-dessus de cette température, ils se décomposent complétement et disparaissent presque sans résidu. En un mot, ils possèdent les propriétés de l'acide bibromosuccinique dont ils offrent aussi la composition, comme le démontrent les analyses suivantes :

1° 0,2445 ont donné 0,036 eau, et 0,150 acide carbonique. D'où :

	Expérience.	Théorie.
C.	17,5.	17,4
H.	1,6.	1,4

2° 1,002 ($S^2H^2O^8$) étant saturés par 852 divisions eau de baryte, 0,305 de matière ont exigé 62 divisions. D'où l'on déduit pour le poids moléculaire

$$\frac{652 \times 98 \times 0,305}{1,002 \times 92} = 276,1.$$

Celui de l'acide dibromosuccinique est 276.

La formation de l'acide dibromosuccinique aux dépens de l'acide pyrotartrique normal est intéressante ; elle montre qu'il existe entre ce dernier et l'acide succinique une relation très-étroite et vient confirmer l'opinion émise par l'un de nous, à savoir, que ces deux acides sont véritablement homologues. C'est une nouvelle preuve, et des plus directes, à ajouter à celles qui ont déjà été données : formation par le cyanure de triméthylène, points d'ébullition de l'éther éthylique et du chlorure pyrotartrique, comparés à ceux des composés correspondants de l'acide succinique.

Quant au mécanisme de la réaction, nous pensons que le

brome commence par transformer l'acide pyrotartrique en son dérivé dibromé qui, par une action ultérieure et oxydante en présence du brome et de l'eau, se dédouble en acide dibromosuccinique, acide carbonique et eau. L'expérience suivante, qui a permis d'isoler l'acide dibromopyrotartrique, vient confirmer cette manière de voir.

7gr,2 d'acide pyrotartrique normal ont été traités par 18 grammes de brome en présence de 15 centimètres cubes d'eau à 100°, en tube scellé. Il a fallu 90 heures environ pour que le brome fût absorbé. Par refroidissement, il s'est déposé au fond du tube un peu d'acide dibromosuccinique, et une petite quantité d'un liquide oléagineux. A l'ouverture, il se dégage de l'acide carbonique. On évapore le liquide aqueux d'abord au bain-marie, puis dans un vide de 2 centimètres de mercure sur de la potasse solide pulvérisée. Elle s'épaissit peu à peu et dépose lentement de petits mamelons groupés en choux-fleurs.

Ces premiers cristaux sont très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Traités par une petite quantité d'eau froide, ils laissent un résidu d'acide dibromosuccinique. La solution aqueuse, évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, abandonne des cristaux mous, fusibles à 101-102°, ne contenant plus que des traces d'acide bibromosuccinique. Voici leur analyse :

0,128 ont fourni 0,166 de bromure d'argent.

D'où : Br = 55,2. La formule $C^{10}H^{6}Br^{2}O^{8}$ exige précisément 55,2. C'est donc de l'acide pyrotartrique dibromé (1).

Le liquide oléagineux dont nous venons de parler plus haut, lavé avec une dissolution étendue de potasse caustique, puis dissous dans de l'éther alcoolisé, abandonne par évaporation de beaux cristaux fusibles à 54-55° : c'est le corps découvert par l'un de nous, l'hydrure d'éthylène tétrabromé. Il est accompagné d'une petite quantité d'un autre carbure bromé fondant vers 45°, qui est peut-être le propane tétrabromé, corps qui n'a

(1) Les cristaux fournis vers la fin par la concentration du liquide sirupeux dans le vide, fondent vers 92°. 0,371 ont donné 0,320 acide carbonique et 0,079 eau. D'où : C = 23,5; H = 2,3. La formule de l'acide dibromopyrotartrique exige, C = 20,7; H 2,1; celle de l'acide monobromé : C = 28,4; H 3,3. C'est donc un mélange de ces deux corps dans lequel le premier domine de beaucoup.

pas encore été décrit. Quoi qu'il en soit, on sait que l'hydrure d'éthylène tétrabromé résulte de la transformation de l'acide dibromosuccinique en acide tribromé ; que ce dernier, perdant HBr, donne de l'acide bibromomaléique, lequel, en présence du brome et de l'eau, abandonne tout son oxygène à l'état d'acide carbonique :

1° $C^8H^4Br^2O^8 + Br^2 = HBr + C^8H^3Br^3O^8$;

2° $C^8H^3Br^3O^8 = HBr + C^8H^2Br^2O^8$;

3° $C^8H^2Br^2O^8 + Br^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4$.

Nous ajouterons, en terminant, que l'acide pyrotartrique normal dont nous nous sommes servis, dérivé du bromure de triméthylène (164-165° corrigé) par une méthode déjà décrite, était fort pur : il fondait à 96-97° et bouillait d'une manière constante à 299° (corrigé).

Note au sujet d'une communication récente de M. Weddell concernant l'avantage qu'il y aurait à remplacer la quinine par la cinchonidine; par M. Pasteur.

Notre savant correspondant M. Weddell, dont le nom fait autorité dans nos connaissances sur les quinquinas, a présenté récemment à l'Académie une note intéressante concernant les propriétés fébrifuges de la cinchonidine. En cela, il est tout à fait d'accord avec le célèbre quinologiste anglais, M. Elliot Howard (1). Dans cette communication, M. Weddell dit incidemment que la cinchonidine a été découverte par moi. C'est trop m'attribuer et je désire, par respect pour la vérité, qu'une rectification soit faite.

---

(1) Nous avons rendu compte dans ce recueil (janvier 1877, p. 165) de l'important ouvrage de M. Howard, intitulé la *Quinologie*, et de la proposition qu'il a faite au gouvernement anglais de substituer la cinchonidine à la quinine. Une commission a établi, depuis, les propriétés fébrifuges et toniques de la cinchonidine fournie par le *Cinchona succirubra ;* aussi le gouvernement des Indes anglaises a-t-il déjà approvisionné ses pharmacies de cinchonidine et dans les grands hôpitaux de Londres, cet alcaloïde fait-il également concurrence à la quinine. P.

Il y a vingt-cinq ans environ, lorsque je m'occupais de l'étude de la dissymétrie moléculaire dans ses rapports avec la polarisation rotatoire et la cristallisation, j'ai publié deux notes relatives aux alcaloïdes des quinquinas.

En 1833, MM. Henry et Delondre avaient découvert un alcaloïde des quinquinas, qu'ils nommèrent *quinidine*. Un an après, ils revinrent sur leur travail et déclarèrent que le nouvel alcaloïde n'était autre chose que de la quinine sous une forme cristalline particulière.

En 1848, M. Winckler découvrit, lui aussi, un nouvel alcaloïde dans les quinquinas, qu'il appela également du nom de *quinidine*. Postérieurement parurent, sur ces travaux, plusieurs travaux contradictoires et confus.

Voici ce que je démontrai en 1853 :

1° Il existe, en effet, un alcaloïde qu'on peut légitimement appeler *quinidine*, car cet alcaloïde offre, avec la quinine, certaines propriétés remarquables, par exemple le caractère de la coloration verte par addition successive du chlore et de l'ammoniaque.

2° La quinidine est isomère de la quinine.

3° La quinine et la quinidine se transforment toutes deux, dans des conditions bien déterminées, en une nouvelle base isomère que j'ai appelée *quinicine*.

4° La quinidine d'Henry et Delondre diffère essentiellement de la quinine par son pouvoir rotatoire, qui est à droite et considérable, tandis que celui de la quinine est à gauche et beaucoup moindre.

5° La quinidine de Winckler diffère complétement de la véritable quinidine isomère de la quinine dont nous venons de parler.

6° La quinidine de Winckler est au contraire isomère de la cinchonine et, pour rappeler tout à la fois cette propriété et la propriété dont je vais parler, j'ai appelé cet alcaloïde du nom de *cinchonidine*.

7° La cinchonine et la cinchonidine se transforment toutes deux également en une nouvelle base organique isomère que j'ai nommée *cinchonicine*.

En résumé, et par suite des résultats que je viens de rappe-

ler, il fut établi qu'il existe les deux séries d'alcalaloïdes suivantes :

Quinine, quinidine, quinicine, toutes trois isomères;

Cinchonine, cinchonidine, cinchonicine, toutes trois isomères.

Un chimiste allemand, M. Hesse, a inséré, dans les *Annales de chimie et de pharmacie* allemandes, des travaux intéressants, mais qui me paraissent apporter, sur un point capital, une confusion nouvelle dans nos connaissances relatives aux alcaloïdes des quinquinas. L'auteur dont je parle décrit en effet, sous le nom de *conchinine*, un alcaloïde qu'il croit nouveau, et qui semble n'être autre chose que la quinidine dont j'ai parlé ci-dessus.

C'est M. de Vry, de la Haye, un des hommes qui connaissent le mieux les quinquinas et leurs alcaloïdes, qui a bien voulu appeler mon attention sur le travail de M. Hesse. Je rappellerai à ce propos que ces difficiles études doivent à M. de Vry la connaissance d'un réactif précieux pour la distinction de la quinidine et des autres alcaloïdes du quinquina.

M. de Vry, en effet, a reconnu que la quinidine forme, avec l'acide iodhydrique, un sel neutre excessivement peu soluble, car il exige pour sa dissolution 1,250 parties d'eau à la température de 15°. L'iodhydrate de quinidine est assez peu soluble pour que le sulfate de quinidine, qui n'est lui-même que médiocrement peu soluble dans l'eau froide, précipite abondamment par l'iodure de potassium. Bien plus, une écorce qui contient de la quinidine forme, dans la teinture qu'on en fait avec de l'alcool fort, des cristaux d'iodhydrate de quinidine par l'addition de quelques gouttes d'acide iodhydrique.

Sur la nitrification par les ferments organisés;
par MM. Th. Schlœsing et A. Muntz.

On admet généralement que les nitrates engendrés dans le sol proviennent de la combustion de l'ammoniaque et des matières azotées d'origine organique; mais on est loin d'être fixé sur le mécanisme de cette combustion. La nitrification est-

elle le résultat d'une réaction directe, purement chimique, entre l'oxygène gazeux et les composés de l'azote? est-elle opérée par l'intermédiaire d'organismes fonctionnant comme ferments? ou bien se produit-elle selon ces deux modes à la fois? Ces questions sont posées depuis le jour où M. Pasteur a montré que certains organismes, tels que les mycodermes du vin et du vinaigre, ont la propriété de transporter l'oxygène de l'air sur les substances organiques les plus diverses, et d'être ainsi les agents les plus actifs de la destruction de la matière organisée qui a cessé de vivre. D'autre part, M. Pasteur a prouvé que des substances organiques, pour le moins aussi altérables que celles qui nitrifient dans les sols, opposent une singulière résistance à l'oxygène, quand elles sont préservées de tout germe d'organisme. En rapprochant ces deux ordres de faits, on est en droit de supposer que des agents organisés interviennent, au moins dans les cas de combustion et de nitrification rapides, sans pour cela refuser à l'oxygène libre, agissant en vertu de forces physiques ou chimiques, la faculté de brûler et de nitrifier des matières azotées. Pénétré de ces idées, M. Pasteur a déclaré, dès 1862, que l'étude de la nitrification était à refaire au point de vue des notions nouvelles sur les fonctions des organismes *comburants*. L'expérience que nous allons rapporter confirme les prévisions de l'illustre maître, sans toutefois en montrer dès maintenant la justesse, avec une rigueur absolue.

L'un de nous, à l'occasion d'une enquête récente sur les irrigations à l'eau d'égout, a voulu savoir si la présence de la matière *humique* dans un sol était indispensable pour obtenir l'épuration de cette eau, c'est-à-dire la combustion totale des matières dissoutes. A cet effet, un large tube de verre, de 1 mètre de long, fut rempli avec 5 kilogrammes de sable quartzeux, calciné au rouge et mêlé avec 100 grammes de calcaire en poudre. On arrosa le sable, chaque jour, avec une dose constante d'eau d'égout, calculée de manière que le liquide mît huit jours à descendre dans le tube. Pendant les vingt premiers jours, aucune apparence de nitrification ne se produisit, et la proportion d'ammoniaque dans l'eau filtrée de la sorte demeura invariable; puis le nitre parut, et, sa quan-

tité croissant très-vite, on constata bientôt que l'eau d'égout, à la sortie de l'appareil, ne contenait plus trace d'ammoniaque.

Si, dans cette expérience, les matières organiques et l'ammoniaque eussent été brûlées par l'oxygène agissant directement et sans intermédiaire, on se demanderait pourquoi la combustion aurait attendu vingt jours de préparation avant de commencer. Ce retard se conçoit mieux dans l'hypothèse de ferments organisés qui ne pouvaient agir, évidemment, qu'après l'ensemencement fortuit et le développement de leurs germes.

L'expérience, commencée en juillet, durait depuis quatre mois, lorsque nous vint l'idée de répandre dans le tube des vapeurs de chloroforme. L'un de nous a montré, en effet, que ce corps suspend toute activité, chez les ferments organisés, sans entraver en aucune manière les ferments solubles. Si donc la nitrification observée était produite par des organismes, le chloroforme devait l'arrêter, en paralysant ses agents; si, au contraire, la nitrification était une simple réaction chimique, le chloroforme n'y prenant aucune part ne devait point la modifier. Nous avons donc placé sur notre sable un petit vase plein de chloroforme dont la vapeur a été diffusée dans le tube par un courant d'air forcé. Nous avons dit que la dose journalière d'eau d'égout mettait huit jours à parcourir le sable; nous ne pouvions donc pas nous attendre à voir disparaître le nitre du jour au lendemain; mais, après dix jours, le sable se trouvant lavé par déplacement, le liquide écoulé n'a plus contenu trace de nitrate; par contre, l'ammoniaque de l'eau d'égout s'y trouvait en totalité. Évaporé, le liquide laissait un résidu sensiblement coloré et odorant, tel que le donnait l'eau d'égout filtrée, mais non épurée.

Après avoir entretenu la vapeur de chloroforme dans notre tube pendant quinze jours (du 27 novembre au 12 décembre), nous avons retiré le petit vase qui la fournissait. Pendant les quinze jours suivants, les liquides sortant du tube ont continué à présenter l'odeur caractéristique du chloroforme; cette odeur a disparu dans le courant de décembre; toutefois, pendant tout le cours de janvier, le tube demeurant à la tempé-

rature moyenne de 15°, aucune trace de nitre ne s'est produite. Nos organismes nitrificateurs étaient tous morts, sans doute, et l'eau d'égout n'apportait pas les germes de leurs remplaçants, peut-être parce qu'elle était dans un état assez avancé de putréfaction. Le 1er février, nous prîmes le parti de tenter un ensemencement de ces germes. Une terre végétale en voie de nitrification doit en contenir; nous avons donc délayé dans l'eau 10 grammes d'une terre bien connue de nous pour son aptitude à nitrifier, et nous avons versé l'eau trouble à la surface de notre sable. Le nitre s'est montré le jour précis où nous l'attendions, le 9 février : sa proportion croît depuis lors; nous pensons qu'avant peu de temps le régime antérieur à l'emploi du chloroforme sera rétabli.

Il nous reste maintenant à découvrir et isoler les organismes nitrificateurs : nous avons l'espoir fondé d'y parvenir en suivant la voie si nettemeet tracée par M. Pasteur pour les recherches de ce genre.

Quant à l'épuration des eaux d'égout, premier objet de notre expérience, il est démontré qu'un sol sableux, absolument stérile, mais contenant le calcaire qui doit fournir une base à l'acide nitrique, peut devenir un excellent épurateur. Dans une terre arable, les agents comburants et nitrificateurs sont en pleine possession du terrain; l'épuration des eaux d'égout s'y établit donc dès le premier jour de l'irrigation. Dans un sol absolument stérile, l'épuration est retardée jusqu'à ce que ces agents soient suffisamment développés. C'est là très-probablement, et au point de vue restreint de l'épuration, que se trouve la différence principale entre les deux sortes de terrains.

Sur l'écorce de Hoang-Nan; par M. Planchon.

Sous le nom d'écorce de *Hoang-Nan*, les missionnaires du Tong-King ont préconisé depuis quelque temps un médicament qu'ils disent très-précieux contre la rage et la lèpre. Il est, d'après leurs indications, produit par un arbrisseau qui offre quelque analogie avec le lierre, et qui se trouve sur les mon-

tagnes de Ngan-Ca en Nghé-An, et dans la province de Thanh-Hoa, particulièrement dans les terrains calcaires.

M. Bernardin, directeur du musée scientifique de la maison de Melle, près de Gand (Belgique), avait déjà, en 1875, signalé à mon attention les articles insérés à ce sujet dans divers numéros des *Missions catholiques*, mais il n'avait malheureusement aucun échantillon de l'écorce à me communiquer, et il ne pouvait se fonder que sur une description incomplète et sur quelques détails de l'action physiologique de la substance pour hasarder une détermination. Il pensait cependant, et tout faisait supposer qu'il avait raison, qu'il s'agissait là d'une écorce renfermant de la strychnine et très-probablement d'une espèce de *Strychnos*.

En novembre dernier, M. Bernardin a bien voulu m'avertir que ses prévisions s'étaient réalisées et que le *Hoang-Nan* est bien en effet l'écorce d'un *Strychnos*, que M. le D[r] Purre se propose de dédier à M[gr] Gauthier, qui a particulièrement attiré l'attention sur cette espèce. Depuis lors, M. Dorvault a bien voulu me communiquer, en même temps qu'une brochure publiée par les missionnaires, quelques fragments d'écorce que j'ai pu montrer à la Société de pharmacie et dont j'ai indiqué la grande analogie avec la Fausse Augusture. Un nouvel échantillon m'a été remis depuis par MM. Würtz et Eug. Caventou, ce qui semble indiquer que le Hoang-Nan commence à pénétrer en France et qu'on pourra prochainement tenter sur ce produit quelques expériences. Il me paraît donc intéressant de l'étudier d'un peu plus près, d'en indiquer les caractères et d'en marquer les véritables affinités.

L'écorce, telle que je l'ai reçue jusqu'ici, est en fragments peu considérables. Ils ont été détachés de l'arbre par des incisions nettes, qui ont taillé les bords latéraux dans la direction même de l'axe de la branche et les bords supérieur et inférieur dans une direction très-oblique; il en résulte des parallélogrammes variant en hauteur de 1 à 3 centimètres et ayant de 4 à 5 centimètres de développement sur les côtés transverses. Par suite de la direction oblique de ces côtés et de la tendance qu'a l'écorce à se cintrer en dedans, les morceaux sont fré-

quemment contournés en un demi-tour de spire. Ils ont une épaisseur de 1,5 à 2 millimètres.

La face extérieure est plus ou moins verruqueuse, tantôt d'un gris noirâtre, tantôt marquée de gris et de noir, d'autres fois brunâtre; mais le plus souvent c'est un tissu d'un rouge ocreux qui forme la couche superficielle. La face interne, de couleur variable, tantôt d'un gris fauve pâle, tantôt plus foncée et tendant vers le brun noirâtre, est dans tous les cas manifestement striée dans le sens longitudinal. La cassure, qui n'est nullement fibreuse, montre deux couches distinctes séparées par une ligne nette, plus pâle que le reste du tissu. L'acide nitrique, mis en contact avec ces diverses parties, donne des colorations bien tranchées : à la face interne, un rouge de sang; sur le tissu ocreux, un vert noirâtre. Enfin, sur la coupe transversale, le réactif développe ces deux colorations, l'une à l'extérieur, l'autre dans toute la zone interne et même au delà. Dans ces circonstances, la ligne pâle caractéristique, se colorant à peine, se détache plus vigoureusement que d'ordinaire. L'écorce n'a pas d'odeur marquée; elle a une saveur très-fortement amère.

L'étude anatomique montre, de dehors en dedans, quatre couches distinctes, savoir :

1° Une couche subéreuse, formée de cellules cubiques ou plutôt rectangulaires, aplaties de dehors en dedans, en rangées radiales, à parois minces, rougeâtre dans les couches extérieures, plus pâles dans les parties internes. L'épaisseur en est variable. On y trouve souvent une vingtaine de rangées de cellules superposées formant en moyenne une épaisseur de 3 à 4 dixièmes de millimètre.

2° Une couche de parenchyme ayant en moyenne l'épaisseur de la couche précédente. Les cellules sont étendues dans le sens tangentiel : leurs parois sont assez minces; quelques-unes contiennent une matière d'un brun jaunâtre; un grand nombre renferment des cristaux d'oxalate de chaux d'ordinaire en prismes rhomboïdaux obliques. Dans la portion interne de cette zone se voient çà et là quelques petites cellules isolées à parois épaissies qui semblent annoncer la zone suivante.

3° Cette troisième couche est en effet nettement caractérisée par les cellules pierreuses qui la constituent. Ces cellules ont leurs parois très-épaissies, d'un jaune verdâtre par transparence, traversées par de petits canaux, et ne laissant au centre qu'une toute petite cavité, généralement remplie d'une matière brunâtre (résineuse?). C'est cette troisième zone, qui forme la ligne pâle, que nous avons indiquée comme tranchant sur le reste du tissu. Elle a une épaisseur de 0^m,015 environ.

4° La quatrième couche, libérienne, est la plus épaisse de toutes; à elle seule, elle est deux fois plus large que les autres réunies. Elle montre à la loupe une structure assez irrégulièrement striée dans le sens radial. Cette disposition tient à la présence de rayons médullaires, formés de quatre à cinq rangées de cellules polyédriques arrondies, à parois minces. Le reste du tissu est formé de deux ordres de cellules; les unes, allongées dans le sens de l'axe vertical et contenant des grains de fécule ovoïdes presque arrondis, d'un diamètre peu considérable (0^m,003), d'autres beaucoup plus courtes, mais placées les unes au-dessus des autres de manière à border les précédentes et contenant chacune un cristal d'oxalate de chaux, en forme de prisme rhomboïdal. Dans les rangées les plus extérieures de cette zone, on voit un grand nombre de cellules pierreuses, formant des groupes isolés. Quelques-unes de ces cellules se retrouvent çà et là, mais peu nombreuses et solitaires, dans le reste de la zone.

Tels sont les caractères saillants de l'écorce de Hoang-Nan. Ils indiquent d'une manière évidente la parenté la plus étroite de ce produit avec la Fausse Angusture, à tel point qu'on se demande même au premier abord si l'on n'a pas sous les yeux une simple forme de cette écorce. La présence du tissu ocreux, se colorant en vert noirâtre par l'acide nitrique; la coloration rouge de sang de la zone interne par le même réactif; l'aspect général de la coupe avec sa ligne pâle caractéristique, sont tout autant de signes communs, qui marquent cette affinité. Les caractères anatomiques viennent d'ailleurs se joindre aux précédents : même structure dans le tissu subéreux et dans la couche parenchymateuse sous-jacente ; même zone pierreuse; même disposition générale de la couche libérienne. Ajoutons

que l'analyse chimique a montré, d'après M. Frédéric Würtz, l'existence dans le Hoang-Nancas des deux alcaloïdes de la Fausse Angusture, *strychnine* et *brucine*.

Pouvons-nous, à côté de ces analogies si frappantes, indiquer quelques différences? Il en est qui nous paraissent assez marquées pour être données comme caractéristiques. Remarquons tout d'abord, dans l'aspect extérieur, une régularité bien plus grande dans les fragments de l'écorce de *Hoang-Nan*, qui se sont beaucoup plus nettement cintrés que ceux de la Fausse Angusture; puis une épaisseur bien moindre; l'aspect plus verruqueux de la face extérieure; enfin, sur la coupe transversale, les stries radiales de la zone libérienne moins nettement indiquées. Dans la structure anatomique, cette dernière zone présente, dans les diverses préparations que nous avons étudiées, une différence assez marquée avec celle de la Fausse Angusture : c'est le très-petit nombre de cellules pierreuses, qui abondent au contraire dans cette dernière et qui y présentent en outre un développement dans le sens longitudinal, que nous n'avons pas remarquée dans l'écorce de Hoang-Nan. Il y a là des moyens de distinction qui sont évidemment en rapport avec les différences dans les espèces végétales qui produisent les deux substances.

Nous ne voulons pas sortir du domaine de l'histoire naturelle et aborder la question thérapeutique, quoique nous eussions bien des réserves et bien des observations à faire sur le mémoire publié par les missionnaires. Nous laissons ce soin aux médecins, plus autorisés, que tenterait l'étude de ce médicament. Il est cependant une assertion que nous devons relever, parce qu'elle va contre tout ce qu'on sait sur la Fausse Angusture. « L'écorce du *Hoang-Nan* est, dit le mémoire, recouverte d'une poussière rougeâtre, qui contient un poison subtil dans lequel consiste la vertu du remède. C'est cette poussière seulement que l'on emploie, et non la partie ligneuse de l'écorce, qui est de nulle efficacité (1). » Cette poussière rou-

(1) Cette brochure n'est qu'un tirage spécial fait par M. E. C. Lesserteur des notes insérées dans les *Missions catholiques*. Elle a pour titre : *Du traitement de la rage et de la lèpre par le Hoang-Nan. Notes d'un missionnaire*. Lyon. Pétrat, 1875.

geâtre est évidemment tout à fait analogue à celle qu'on trouve sur la Fausse Angusture et qui a été analysée par Pelletier (1). Or, il résulte des recherches de l'illustre chimiste qu'il n'y a dans ce tissu subéreux que des principes parfaitement inoffensifs. Ne serait-il pas étonnant que ce fût cette partie de l'écorce, et non celle qui contient la strychnine et la brucine, qui produisît les symptômes rapportés par les missionnaires, symptômes qui ne peuvent s'expliquer que par la présence de ces alcaloïdes? Il y a là évidemment une fausse indication, dont il faudra se méfier dans les expériences de thérapeutique.

Étude sur le chiendent (Triticum repens); par M. PLAUCHUD, pharmacien à Forcalquier.

Si de l'est à l'ouest on tire une ligne droite passant par Forcalquier, on divise le territoire en deux parties égales. Le terrain calcaire domine dans la partie nord; le terrain siliceux occupe la place la plus importante du côté du sud. Un examen des plus superficiels ne tarde pas à convaincre l'observateur que les champs qui, dans ce dernier sol, ne sont pas l'objet d'un soin tout particulier, sont envahis par le chiendent.

Cette plante, dont on a tant de peine à débarrasser le sol, a été utilisée par un agriculteur du nom d'Antoine Barral, qui en a retiré une belle farine, d'une odeur agréable, d'un goût appétissant et que les bestiaux mangent avec avidité (100 kilogrammes de chiendent donnent environ 65 kilogrammes de farine).

Il nous a paru intéressant et utile de savoir quelle est la valeur nutritive du chiendent, et par conséquent si la nourriture acquise solde en tout ou en partie les frais de la main-d'œuvre.

Nous avons pensé résoudre le problème par l'analyse chimique, et nous avons dosé tous les principes qui nous ont paru avoir une importance, tant au point de vue alimentaire qu'au point de vue de l'épuisement du sol. Nous avons surtout porté

(1) *Journal de pharmacie*, tome V, p. 549.

notre attention sur l'azote qui donne la proportion des matières albuminoïdes.

Le tableau suivant donne le résultat de notre analyse.

100 de chiendent sec ont donné :

Sucre cristallisable	3 grammes.
Sucre incristalisable (glycose)	4 —
Amidon	13,9
Matières grasses	1,115
Azote	1,45

100 de chiendent sec ont donné :

Cendres	3,250

Ces cendres contiennent pour 100 : silice 20, acide phosphorique 10,90, acide sulfurique 12,35, chaux 8,42, magnésie 2,04, potasse 26,23, soude 5,06, sesquioxyde de fer 2,40.

Si l'on associe les acides et les bases suivant le mode convenu, on arrive à la composition suivante :

Silice 20, phosphate tricalcique 15,53, phosphate trimagnésique 1,90, sulfate de potasse 26,081, carbonate de potasse 17,28, carbonate de soude 8,32, sesquioxyde de fer 2,40, charbon non dosé et perte 3,76 = 100,00.

L'amidon, *que l'on pourrait extraire industriellement*, présente quelque particularités remarquables : Si dans un rhyzome de chiendent on pratique des coupes transversales et longitudinales et qu'on les porte sous le microscope, on aperçoit des cellules assez régulièrement hexagonales, deux fois plus longues que larges et remplies de grains d'amidon. Ces grains, pressés les uns contre les autres, ont une dimension qui varie peu, ils mesurent de 0,006 à 0,008 millièmes de millimètre; leur forme est presque invariablement celle d'une balle cylindro-conique un peu aplatie au sommet, et présentant une concavité à la partie inférieure. Abandonnés pendant 12 heures dans de l'eau froide, ils ne se déforment pas et n'augmentent pas sensiblement de volume. Comme tous les grains d'amidon, l'iode les bleuit : cet amidon agit sur la lumière polarisée. Il se produit lors du maximum d'extinction une belle croix de Saint-André, dont le centre correspond au hile, et qui disparaît très-vite lorsqu'on éclaire le champ. Cette croix n'est visible que sur les grains examinés dans le sens de l'axe.

Lorsqu'on examine dans l'eau ou la glycérine une coupe faite parrallèllement à l'axe, et que les courants ont balayé les grains d'amidon, on aperçoit sur la membrane cellulaire des points plus épais, moins transparents et réfractant davantage la lumière; la cellule paraît ponctuée, l'épaississement de la paroi s'étant fait par points isolés, *à cause des grains d'amidon qui pressaient sur la membrane*. Ces divers caractères permettront toujours de distinguer l'amidon de chiendent des autres fécules.

Si nous rapprochons la teneur en azote de cette plante de celle des principales substances qui servent à alimenter les bestiaux, nous trouvons que : 100 parties de chiendent contiennent azote 1,45. Le seigle, la pomme de terre, les betteraves, le foin, la luzerne, le trèfle, la paille de froment et d'orge en renferment de 0,30 à 1,70.

Si l'on ne tenait compte que de l'azote, on serait amené à conclure que le chiendent est une substance aussi nutritive que le seigle, la betterave, le foin, la luzerne, la trèfle, et trois fois au moins supérieure aux pommes de terre et aux diverses pailles dont on nourrit le bétail. Remarquons que le gland ne contient que 0,80 d'azote, alors que le chiendent en a 1,45. Le blé, l'orge, l'avoine et surtout les pois, les haricots, les lentilles, les fèves, doivent être classés bien au-dessus comme aliment, la moyenne de leur azote étant de 3 à 4 p. 100.

Le chiendent n'est donc pas une nourriture à dédaigner; et trois quarts de farine de cette plante, mélangés à un quart de farine de froment, donnent un pain pas très-blanc, il est vrai, mais d'un goût plus agréable que celui du seigle. En temps de disette, ce serait une ressource des plus précieuses.

En calculant les données ci-dessus nous apprenons qu'au prix moyen des denrées susnommées, le kilogramme d'azote coûte : 14,20 dans le seigle, 13,30 dans la pomme de terre, 11,10 dans la paille, 7,45 dans le foin, 4,70 dans la luzerne. Le prix moyen du kilogramme d'azote serait ainsi de 10 fr. 15 c.; les 100 kilogrammes de chiendent auraient donc une valeur de 14,90, puisque 68 kilogrammes contiennent un kilogramme d'azote.

Mais quelle quantité de chiendent peut extraire un travail-

leur? Il ne nous a pas été facile d'obtenir sur ce point des données précises; cependant d'une foule de renseignements pris un peu partout, on peut admettre que le travail d'un homme dans nos terres siliceuses donnera de 30 à 40 kilogrammes par jour, lesquels, par dessiccation, se réduiront à 20 kilogrammes ayant une valeur de 2 fr. 50 au moins comme aliment.

L'alimentation du bétail n'est pas le seul débouché de cette substance. L'industrie s'en est emparée. Nous passerons sous silence les brosses et autres objets manufacturés avec le chiendent; mais le fabricant de papier, toujours à la recherche de nouvelles matières utiles à son industrie, a trouvé dans cette graminée une substance pouvant à elle seule donner un excellent produit, possédant la fibre textile dans sa cellulose, et l'encollage dans son amidon. La papeterie payera toujours le chiendent 10 francs au moins les 100 kilogrammes.

En outre, cette racine contenant en moyenne 7 p. 100 de sucre tout formé, et 13,90 d'amidon, si l'on transforme par les acides, ou mieux par la diastase, l'amidon en glycose, on trouve que 100 kilogrammes de chiendent donnent 22^{kil},3 de sucre fermentescible. Ce sucre fermenté se transformera en acide carbonique et en 14 litres d'alcool absolu, soit 28 litres d'eau-de-vie d'un parfum et d'un goût très-agréables. Dans nos pays les vins contiennent en moyenne 10 p. 100 d'alcool; avec 100 kilogrammes de chiendient, on obtiendrait 140 litres d'une liqueur fermentée, aussi spiritueuse que le vin, que l'on pourrait parfumer à volonté en introduisant dans la cuve des substances aromatiques.

Ces chiffres représentent le rendement théorique qu'on ne peut jamais atteindre. Dans la pratique on ne peut guère espérer obtenir plus des trois quarts, ce qui donnerait au minimum 100 litres d'une boisson à 10 p. 100 d'alcool très-agréable, très-hygiénique et d'un prix de revient à peu près nul.

Enfin si nous abordons un autre ordre d'idées, nous nous demanderons pourquoi sur les rivages où les sables envahissent les terres sans jamais s'arrêter, on ne chercherait pas à les immobiliser avec le chiendent. L'essai a été tenté sur le littoral de la mer du Nord, le résultat est des plus satisfaisants.

Si maintenant nous tournons les regards vers nos montagnes, nous voyons toute une armée de forestiers occupés à reboiser leurs flancs dénudés et ravinés par les eaux. Nous avons visité bon nombre de ces reboisements, nous avons toujours vu que le gazon des prairies pastorales des plateaux alpestres était uniquement employé pour retenir la terre sur les pentes les plus déclives. Nous n'avons jamais pu constater la présence du chiendent. Il semble cependant que par sa vigueur et l'enchevêtrement inextricable de rhyzomes souterrains, cette plante pourrait rendre des services, et dans certains sols être préférable à ce gazon si délicat, si fin, mais susceptible d'être trop facilement emporté par la première averse. Ce n'est que timidement que nous émettons cette idée, connaissant le savoir et le mérite des agents forestiers qui dirigent les travaux de reboisement.

Du dosage de l'urée dans le sang; quantité et variation de ce corps dans l'hémiplégie; par M. Yvon.

Le dosage de l'urée dans le sang est une opération assez délicate qui jusqu'ici n'a guère franchi le laboratoire du chimiste; je me suis attaché à rendre ce dosage aussi simple que possible tout en lui conservant une exactitude rigoureuse. Voici la modification du procédé classique à laquelle je me suis arrêté.

Je préfère opérer sur une quantité de sang assez faible, 30 grammes au plus pour du sang normal, et 15 à 20 grammes dans les cas pathologiques dans lesquels la proportion d'urée est plus considérable. Dans ces conditions, les lavages se font d'une manière beaucoup plus rigoureuse, et les liquides à évaporer ayant un volume plus faible, l'urée reste soumise moins longtemps à l'action de la chaleur; ces deux avantages compensent largement l'inconvénient qui peut résulter du faible poids de la prise d'essai.

Le sang est reçu directement et au moment même de sa sortie du corps dans des flacons en verre, à large ouverture et fermant hermétiquement à l'émeri. Ces flacons, d'une capacité de 45 grammes et dont le poids ne dépasse pas 100 grammes,

sont tarés sur une balance de précision (à 5 centigrammes près); aussitôt pleins, on les bouche.

Cette précaution pour recueillir le sang est indispensable, car autrement la perte due à l'évaporation, et qui peut aller jusqu'à 1 gramme, fausserait les résultats.

Le poids du sang étant exactement connu, on le verse dans un mortier en verre, avec environ quatre fois son volume d'alcool à 90°; on divise aussi exactement que possible le caillot formé et l'on jette sur un filtre; le liquide alcoolique doit s'écouler avec une légère teinte verdâtre, sans mélange de sang, si la proportion d'alcool ajoutée a été suffisante. On laisse bien égoutter. Pendant ce temps on lave le flacon avec une nouvelle quantité d'alcool qu'on jette ensuite sur un filtre; on conserve à part cette première portion d'alcool dont le volume est égal à six ou sept fois celui du sang employé et qui contient la majeure partie de l'urée.

Le filtre et le contenu sont ensuite remis dans le mortier et triturés énergiquement avec environ 50 grammes de grès fin (préalablement lavé à l'eau, à l'alcool, et calciné), la division du caillot se fait d'une façon tout à fait exacte. On peut placer ce mélange dans une petite allonge en verre, et traiter par lixivation au moyen de l'alcool.

Ce mode d'épuisement étant un peu long, on peut mettre le caillot divisé dans un petit nouet en linge fort, arroser avec un peu d'alcool et fortement exprimer par torsion; on répète l'affusion d'alcool et l'expression une douzaine de fois, aussi longtemps, du reste, qu'il est nécessaire pour que l'alcool passe incolore et n'enlève plus rien au mélange.

L'alcool provenant de ce dernier traitement est filtré au papier Berzélius et évaporé au bain-marie. Pendant cette évaporation on filtre de même l'alcool provenant du traitement direct du sang, et que l'on a conservé à part, et on ne l'ajoute dans la capsule que lorsque l'alcool qui s'y trouve est entièrement évaporé. On favorise l'évaporation en agitant continuellement; lorsqu'elle est terminée on reprend le résidu (l'extrait alcoolique du sang) par une faible quantité d'eau distillée qui sépare les matières grasses. On jette sur un filtre Berzélius préalablement mouillé; l'urée s'écoule en solution aqueuse,

suffisamment pure pour un dosage. On lave la capsule et le filtre avec une nouvelle dose d'eau distillée, en tâchant de ne pas obtenir un total de plus de 12 à 15 centimètres cubes. Cette solution sert à doser l'urée, en suivant le procédé que j'ai fait connaître. Ce procédé consiste à décomposer l'urée par l'*hypobromite de soude*. Le volume de la solution aqueuse d'urée permet à l'opérateur de faire deux dosages succeesifs, et la capacité de l'uréomètre est suffisante. On obtient ainsi des résultats parfaitement exacts pourvu que l'on fasse les corrections de température et de pression. La quantité d'azote fait connaître le poids de l'urée contenue dans la prise d'essai, et le calcul celui que renferme un litre de sang.

J'ai fait, en suivant cette méthode, un assez grand nombre de dosages d'urée dans le sang.

A l'état normal j'ai retrouvé les chiffres indiqués par M. Grehant : 180 milligrammes pour 1.000 environ.

Pour les cas pathologiques, j'ai eu occasion d'examiner le sang dans un cas de fièvre typhoïde; il renfermait 42 centigrammes d'urée par litre : le malade succombait le lendemain.

Dans des cas d'urémie j'ai rencontré 2 grammes et au delà par litre.

Enfin, dans les cas d'hémiplégie, j'ai observé des variations qui peuvent être très-intéressantes, mais que je fais connaître sans aucun commentaire, ne voulant point m'aventurer sur un terrain qui n'est pas le mien, et laissant à d'autres, plus compétents, le soin d'en tirer les conséquences.

Dans l'hémiplégie j'ai toujours constaté une augmentation d'urée dans le sang; cette augmentation n'est point la même dans le côté sain et le côté paralysé.

Ainsi, dans divers cas d'hémiplégie ancienne, j'ai constaté que le sang du côté droit paralysé contenait de 0,195 à 0,539 d'urée, tandis que le sang du côté gauche sain en renfermait de 0,318 à 0,628. Dans un cas d'hémiplégie datant de trois jours, l'augmentation d'urée a eu lieu en sens inverse : côté droit paralysé 0,500; côté gauche sain 0,467. Le sang provenait de ventouses scarifiées, appliquées sur deux points symétriques, et une fois de saignées.

Qu'il me soit permis, en terminant ce court exposé, d'adres-

ser un souvenir à mon regretté maître, M. le professeur Lorain, qui a bien voulu faciliter mes recherches, et mes remercîments à MM. les docteurs C. Paul Brouardel, Desnos et Renaut, pour la bienveillance avec laquelle ils m'ont accueilli.

Composition de divers textiles d'après le résultat moyen de plusieurs essais faits en 1867, et renouvelés en 1874; par M. Bénard,

Professeur de chimie à l'École de médecine et de pharmacie d'Amiens et directeur de la condition des textiles et du mesurage public des tissus.

Les essais ont été faits de la manière suivante :

1 kilogramme de chaque textile, fortement hydraté, a été partagé en deux parties (500 grammes chaque) ; une partie a été desséchée à l'absolu à la température de 110° centigrades dans les appareils de la condition, puis placée ensuite dans un local ayant la température constante de 15 à 18° centigrades, température moyenne de notre pays, et l'hygromètre de Saussure, marquant de 75 à 80°. Les lots ont été pesés de cinq jours en cinq jours, le textile desséché a repris graduellement de l'eau très-vite les deux premiers jours, et lentement ensuite; l'autre, non desséché au contraire, en perdait chaque jour une certaine quantité, après un certain temps d'exposition dans le local ci-dessus indiqué ; les deux lots sont arrivés à peser exactement le même poids pour ne plus varier, l'un ayant perdu, l'autre ayant gagné : c'est partant de là que la quantité d'eau a été évaluée pour chaque textile.

Laine filée ou non	Textile à l'absolu	85,470 (1)
	Eau	14,530
Soie	Textile	90,090
	Eau	9,910
Coton	Textile	92,760
	Eau	7,240

(1) Cette composition adoptée par décret, pour la reprise de 17 p. 100, est variable selon la finesse et la provenance de la laine ; la quantité d'eau portée ci-dessus est trop forte pour les belles laines d'Australie et trop faible pour les grosses laines.

Fil de lin crème......	Textile........	91,734
	Eau...........	8,266
Fil de lin gris......	Textile........	89,551
	Eau...........	10,449
Filasse étoupe lin.....	Textile........	89,037
	Eau...........	10,969
Fil jute..........	Textile.........	87,710
	Eau...........	12,290
Fil de chanvre......	Textile........	88,071
	Eau...........	11,929

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Préparation de l'alcool au moyen du sucre contenu dans les feuilles de betteraves; par M. Is. PIERRE.

On admet assez généralement, aujourd'hui, que le sucre de la betterave est élaboré par les feuilles. S'il en est ainsi, les feuilles doivent contenir, en proportions notables, pendant la durée du développement de la racine, le sucre que cette dernière doit leur emprunter successivement..

Dans quelle partie des feuilles se tient momentanément en réserve le sucre élaboré? Quelles sont les migrations successives? Tout n'est pas encore dit sur cette grave question; j'espère être en mesure d'en pouvoir fournir quelques nouvelles preuves prochainement.

Pour mettre en évidence, aux yeux de quelques élèves sérieux de mon laboratoire de l'École pratique et de la Station agronomique de Caen, l'existence du sucre dans les feuilles de la betterave, j'ai pensé que l'un des moyens les plus commodes, les plus explicites, c'était de faire fermenter devant eux, sous l'influence de la levûre de bière, une certaine quantité de suc de ces feuilles, obtenu par pression, et d'en retirer ensuite l'alcool par distillation.

J'ai pris, le 4 novembre dernier, dans une parcelle qui n'avait pas été effeuillée pendant le cours du développement des racines, 158 kilogrammes de feuilles mêlées, éclatées, mais non coupées, près du collet. Après avoir été hachées en tron-

çons de 2 à 3 centimètres, ces feuilles ont été grossièrement broyées dans un grand mortier, puis soumises à l'action d'une petite presse de laboratoire. On en a retiré ainsi 34 à 35 litres de jus, qu'on a mis à fermenter dans une petite barrique défoncée par un bout, avec environ 1 kilogramme de levûre de bière, sous l'influence d'une température de 20 à 22 degrés en moyenne.

Au bout de cinq à six jours, on a filtré le jus sur une toile, après l'avoir porté préalablement pendant quelques instants à 80 ou 85 degrés, pour coaguler une partie des matières albuminoïdes qui auraient pu faire mousser le liquide dans l'alambic. Ce liquide a été soumis ensuite à plusieurs rectifications méthodiques successives, qui ont fourni, finalement, 275 centimètres cubes d'alcool à 68 degrés centésimaux, plus 135 centimètres cubes de petites eaux à 8 degrés.

La présence d'une proportion notable de sucre dans les feuilles de betteraves, au moment de l'arrachage, paraît donc évidente. Je reconnaîtrai volontiers que cette expérience ne serait pas propre à fixer, avec une approximation suffisante, la quantité de sucre contenue dans les feuilles, et tel n'était pas mon but.

Les betteraves qui ont servi à ces expériences ont été évaluées, quant au rendement, à 65,000 kilogrammes l'hectare, et les feuilles à la moitié de ce poids. A ce compte, nos 158 kilogrammes de feuilles représenteraient la dépouille foliacée d'un peu plus de 48 centiares.

J'avais constaté, il y a dix-sept ou dix-huit ans, que les feuilles de betteraves contiennent, en moyenne, environ 90 p. 100 d'eau; à ce titre, 158 kilogrammes de feuilles en contiennent un peu plus de 142 kilogrammes, au lieu de 34 à 35 kilogrammes que nous en avons extraits, c'est-à-dire plus du quadruple.

En attribuant à toute cette eau la même richesse saccharine, et en nous rappelant qu'il résulte des données expérimentales précédentes que 34 kilogrammes de suc peuvent fournir $0^{lit},198$ d'alcool absolu, la totalité du suc des mêmes feuilles en eût pu fournir $0^{lit},88$ et les feuilles de 1 hectare environ 173 litres. Les imperfections du procédé employé semblent

devoir nous autoriser à considérer ce chiffre comme un minimum.

Je n'ai à m'expliquer actuellement ni sur le meilleur mode de traitement à ce point de vue, ni sur le rendement pratique : je me borne à signaler un fait, et, si nous ajoutons que l'alcool représente à peu près la moitié du poids du sucre qui l'a fourni, il en résultera qu'au moment de l'arrachage nos feuilles contiendraient près de 350 kilogrammes de sucre par hectare.

Si les feuilles contiennent du sucre en proportion notable, il semble en résulter que, quel que soit l'organe producteur, l'effeuillaison doit être, pour la racine, une cause d'appauvrissement, soit que le sucre se déplace en allant des feuilles extérieures vers la racine, ou qu'il doive contribuer momentanément au développement normal des jeunes feuilles de remplacement.

Sur la cristallisation du sucre; par M. G. Flourens.

Depuis les anciens travaux de Dutrône, on n'a pas publié d'étude importante sur la cristallisation du sucre, et les tables que cet auteur a données sur les températures d'ébullition des dissolutions du sucre pur et la proportion du sucre qu'elles peuvent abandonner par le refroidissement sont inexactes.

Les tables de Dutrône sont encore reproduites dans les derniers ouvrages sur l'industrie sucrière. Ce chimiste a pris pour base de ses déterminations les nombres suivants :

A la température de 27°,50 C., 3 parties d'eau et 5 de sucre donnent une dissolution saturée, la température d'ébullition de ce sirop étant 103°,89. Il admettait, ce qui est tout à fait erroné, qu'en soumettant à l'évaporation cette dissolution, ce qui augmentait progressivement sa température d'ébullition, et la refroidissant ensuite à 27°,5, il devait se déposer une proportion de sucre égale à celle de l'eau évaporée. La composition de cette liqueur était représentée par 63,50 p. 100 du sucre et 36,50 d'eau.

Nous trouvons qu'à 27°,50 C., le sirop saturé de sucre pur renferme 67,70 p. 100 de sucre et 32,30 d'eau ; il marque, à

l'aréomètre de Baumé, 35°,90, ou 36°,46 à 15° C. Son ébullition se produit à 104°,70.

Nous nous sommes proposé de déterminer :

1° La richesse en sucre des dissolutions saturées de sucre pur aux températures comprises entre zéro et 100° C.;

2° Les indications de l'aréomètre de Baumé et du densimètre de Gay-Lussac dans ces sirops aux températures observées, et dans ces mêmes sirops amenés à 15° C.;

(La table n°1 donne ces différents résultats.)

3° Les températures d'ébullition, à la pression ordinaire de l'atmosphère, des dissolutions sucrées à différents degrés de concentration indiqués par les aréomètres. (Voir la table n° 2.)

Ces résultats ont surtout une grande importance dans la fabrication du sucre candi; ils permettent d'étudier la formation des cristaux pendant le refrodissement des sirops mis en cristallisation, et de se rendre compte de leur état de saturation, ainsi que de l'influence des variations de la température sur la cristallisation, et des limites de température entre lesquelles celle-ci se produit.

C'est ce que l'anteur de cette note se propose de faire dans un prochain travail.

TABLE N° 1.

Températures.	Sucre pour 100.	Degré à l'aréomètre Baumé. à la température observée.	Degré à l'aréomètre Baumé. à 15 degrés centigrades.	Degré au densimètre Gay-Lussac. à la température observée.	Degré au densimètre Gay-Lussac. à 15 degrés centigrades.
°		°	°	°	°
0....	64,70	35,30	34,60	132,35	131,50
15....	66,00	35,50	35,50	132,60	132,60
30....	68,00	36,00	36,70	133,25	134,05
45....	70,80	36,75	38,10	134,10	135,90
65....	75,00	38,30	40,55	136,15	139,10
80....	78,35	39,30	42,20	137,40	141,30
90....	80,60	39,95	43,30	138,20	142,90
100....	82,50	40,30	44,10	138,75	144,00

L'aréomètre de Baumé employé correspondait à la table des densités construite par Gay-Lussac et publiée par M. Collardeau. Son module était 144,3, c'est-à-dire que, si l'on représente par *n* le degré Baumé, la densité

$$D = \frac{144,3}{144,3 - n}.$$

TABLE N° 2.

Températures d'ébullition.	Degrés à l'aréomètre de Baumé, à la température observée.	Degrés à l'aréomètre de Baumé, à 15 degrés centigrades.	Degrés au densimètre de Gay-Lussac, à la température observée.	Degrés au densimètre de Gay-Lussac, à 15 degrés centigrades.
104°,5. . .	32°,20	36°,25	128°,72	133°,50
106. . . .	35,00	39,10	132,00	137,20
108. . . .	37,00	41,10	134,50	139,85
110. . . .	38,50	42,80	136,40	142,15
112. . . .	39,60	44,00	137,70	143,80
114. . . .	40,30	»	138,75	»
118. . . .	41,45	»	140,30	»
130. . . .	43,50	»	143,15	»

Au-dessus de 43°,50 B., on ne peut plus faire l'observation aréométrique à froid, à cause de la viscosité des sirops.

Note sur la préparation de la nitroglycérine; par MM. BOUTMY et FAUCHER.

(Ouverture d'un pli cacheté.)

« Les différents procédés de préparation de la nitroglycérine publiés en France et à l'étranger reposent tous sur l'emploi des mélanges, à proportions diverses, d'acide sulfurique et d'acide nitrique, que l'on fait réagir plus ou moins lentement sur la glycérine; une brusque immersion de toute la masse dans une quantité d'eau considérable met fin à la réaction et sépare la nitroglycérine, qui se précipite sous forme d'une huile plus ou moins limpide.

« Lorsqu'on opère sur de grandes masses, on rencontre de sérieuses difficultés, parce que la réaction dégage beaucoup de chaleur, ce qui tend à décomposer la nitroglycérine formée, en donnant lieu à un dégagement extrêmement abondant de vapeurs rutilantes. En raison de la viscosité des liquides, les procédés de réfrigération les mieux étudiés restent sans efficacité; certains points conservent une température élevée et deviennent le foyer d'une décomposition qui s'étend presque instantanément à toute la masse, et oblige à recourir à l'extinction par l'eau avant la transformation complète de la glycérine. De là

un abaissement marqué du rendement en nitroglycérine, et des chances notables d'accidents plus ou moins graves.

« Ayant à organiser, dans une usine de l'État, une fabrication industrielle de nitroglycérine, nous avons cherché et nous sommes arrivés à éviter les fortes élévations de température, et, par suite, à opérer avec sécurité.

« Deux considérations théoriques nous ont guidés :

« 1° Chercher à ralentir la réaction, en engageant au préalable la glycérine dans une combinaison qui ne serait détruite que peu à peu par la formation de la nitroglycérine : la chaleur dégagée à chaque instant pourrait alors se dissiper aisément par rayonnement et conductibilité;

« 2° Chercher à éliminer de la réaction finale donnant naissance à la nitroglycérine, la chaleur dégagée par la combinaison avec l'acide sulfurique de l'eau d'hydratation de la glycérine et de l'eau d'hydratation de l'acide nitrique.

« A cet effet, nous préparons à l'avance :

« De l'acide sulfoglycérique, en traitant la glycérine à 30° par trois fois environ son poids d'acide sulfurique à 66°;

« De l'acide sulfonitrique, en mélangeant à poids égaux l'acide sulfurique à 66° et l'acide nitrique à 48°.

« Ces deux préparations donnent lieu à des dégagements de chaleur considérables.

« Nous réunissons ensuite ces deux acides, de manière à réaliser un mélange aux proportions suivantes (ou très-voisines) :

Glycérine	100
Acide nitrique	280
Acide sulfurique	600

« L'élévation de température est alors limitée à 10 ou 15°, et la réaction ne peut être regardée comme terminée qu'au bout de vingt-quatre heures. La nitroglycérine forme une couche assez nettement distincte au-dessus des acides, dont elle peut être séparée par décantation, ce qui rend les lavages faciles. Les acides conservent d'ailleurs un titre assez élevé.

« Nous admettons que la décomposition de l'acide sulfoglycérique par l'acide nitrique tient à ce que la nitroglycérine échappe à la réaction à mesure qu'elle se forme, par son inso-

lubilité dans le mélange acide et par sa densité inférieure à celle de ce même mélange. Cette décomposition ne s'arrête d'ailleurs que lorsque la quantité d'eau enlevée à la glycérine crée un nouvel état d'équilibre; mais il y a lieu de compter sur des réactions parallèles, car les rendements obtenus sont toujours inférieurs au rendement théorique, et variables de 160 p. 100 à 195 p. 100, suivant la température et l'état hygrométrique de l'air.

« Malgré le nombre actuellement considérable des expériences réalisées, nous ne pouvons encore faire une théorie complète des influences perturbatrices. »

Sur une nouvelle méthode de substitution du chlore et du brome dans les composés organiques; par M. O. DAMOISEAU.

Les matières poreuses ont la propriété de déterminer un grand nombre de combinaisons chimiques; j'ai comparé à ce point de vue quelques-unes des plus usitées. Dans des conditions que je vais préciser, le charbon animal m'a semblé être la plus active de toute ces substances. J'ai fait usage plus avantageusement du charbon préparé suivant la méthode de M. Bussy (1), c'est-à-dire par calcination d'un mélange de sang desséché et de carbonate de potasse. Après refroidissement, on lessive avec soin et l'on calcine de nouveau à la température la plus élevée possible.

Parmi les substitutions que j'ai étudiées, je prendrai pour exemple la préparation des dérivés chlorés du chlorure d'éthyle C^4H^5Cl. Si l'on dirige un mélange en proportions convenables de chlore et de vapeur de chlorure d'éthyle dans un tube chauffé de 250 à 400° et contenant diverses matières poreuses, telles que la pierre ponce, le charbon de bois, soit seul, soit platiné, et la mousse de platine elle-même, on n'observe qu'une réaction insignifiante. Si, au contraire, le tube a été rempli de charbon préparé comme je l'ai indiqué ci-dessus, on voit bientôt apparaître à l'extrémité du tube d'épaisses fumées

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. VIII, p. 257.

blanches d'acide chlorhydrique et des gouttelettes huileuses ruisseler le long des parois. La substitution s'opère d'une façon tellement nette, que l'on peut, en variant les proportions du mélange gazeux, produire à volonté et presque isolément les chlorures d'éthyle monochloré, bichloré, trichloré, quadrichloré et perchloré, décrits autrefois par M. Regnault. Ce dernier corps, désigné plus généralement sous le nom de *sesquichlorure de carbone*, peut être obtenu par ce procédé avec facilité et à bas prix; or, dans ces dernières années, son emploi dans la fabrication des couleurs d'aniline semble avoir été entravé par les difficultés de sa préparation.

Dans les mêmes conditions, le chlore réagit sur l'éthylène, mais la chaleur énorme développée instantanément par l'addition de deux atomes de chlore pour former le chlorure d'éthylène détermine rapidement l'incandescence du charbon poreux placé à l'entrée du tube et la formation de produits de décomposition. Ces accidents ne se produisent pas si l'on a soin de partir du chlorure d'éthylène déjà tout formé; la réaction s'effectue alors avec une très-grande régularité, et l'on obtient tous les termes de la série des chlorures d'éthylène chlorés sans qu'il y ait production simultanée de quantités appréciables d'isomères (chlorures d'éthylène chlorés).

Le même procédé m'a permis de réaliser avec une facilité peut-être plus grande encore la substitution du brome. Le bromure d'éthyle et le bromure d'éthylène fournissent ainsi tous leurs dérivés bromés jusqu'au sesquibromure de carbone C^4Br^6 inclusivement. Néanmoins, comme il était d'ailleurs aisé de le prévoir, ce dernier corps est presque constamment mélangé d'éthylène perbromé, car on sait que le sesquibromure n'existe à l'état de vapeur qu'en présence d'un excès considérable de brome.

Pour préparer isolément chacun des dérivés bromés, il est important de faire passer dans le tube, à un moment donné, le mélange des vapeurs réagissantes en proportions convenablement réglées. Le procédé le plus simple pour atteindre ce but m'a paru être le suivant :

On ajoute le brome au bromure d'éthyle ou au bromure d'éthylène et l'on fait tomber goutte à goutte le mélange sur le

charbon poreux lui-même. De cette façon la vaporisation des deux corps est instantanée et les quantités réagissantes correspondent toujours au mélange primitif.

Les faits que je viens d'exposer pour les composés éthyliques se reproduisent avec une égale facilité dans les autres séries, et je crois pouvoir affirmer que la méthode précédente pourra être employée à la préparation de tous les composés chlorés ou bromés saturés au moins relativement, qui sont volatils et indécomposables à des températures variant de 250 à 400°. En l'appliquant au chlorure et au bromure de méthyle, j'ai pu notamment établir un procédé rapide de préparation du chloroforme et du bromoforme qu'on n'avait obtenu, jusqu'ici, d'une façon pratique, que par des méthodes indirectes. Ces expériences feront l'objet d'une autre note.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Jungfleisch, à l'École polytechnique.

Expériences sur la coagulation de la fibrine; par M. Schmidt. — L'auteur croit pouvoir faire connaître la cause essentielle de la coagulation de la fibrine. Il avait observé, en 1861, que le sérum du sang produit la coagulation de la fibrine dans certains liquides de l'économie dépourvus de la propriété de se coaguler spontanément, et qu'un corps albuminoïde globuleux qu'il désigne sous le nom de *substance fibrinoplastique*, qui se trouve contenu dans le sérum du sang et qui s'en laisse parfaitement séparer, a la même action que le sérum.

La coagulation des liquides est due à la présence d'une substance albuminoïde qui, au point de vue chimique, se rapproche beaucoup de la substance fibrinoplastique. Il suffit de séparer cette substance des sérosités de l'économie, pour ôter à ces dernières la propriété d'être coagulées par le sérum du sang, de la lymphe, etc. Portée dans ces liquides, au contraire, la substance en question se dissout et en produit la coagulation. L'auteur l'a nommée *substance fibrinogène*.

Pour précipiter l'une ou l'autre de ces substances, on ajoute aux liquides qui les contiennent une faible quantité d'alcool, jusqu'à ce que l'albumine commence à se coaguler. Le préci-

pité se produit très-lentement dans l'espace d'environ deux jours. En délayant le liquide avec environ 15 parties d'eau et en l'acidulant avec de l'acide carbonique ou avec un autre acide faible et fixe, on obtient un précipité qui n'est saturé que pour la substance fibrinoplastique. En séparant les sels par la dialyse, ces substances, privées ainsi de leurs dissolvants, se déposent.

La coagulation de la fibrine consiste essentiellement dans un processus de fermentation ; des substances albuminoïdes, précédemment solubles, se convertissent, sous l'influence d'un ferment spécifique et en présence d'une faible quantité de sels neutres alcalins, en corps insolubles. Le ferment ne préexiste pas ; il se forme lorsque des liquides spontanément coagulables ont été soustraits à leurs conditions naturelles d'existence. Les lieux de formation de ce ferment seraient les corpuscules blancs du sang, de la lymphe, du chyle et du pus, etc.

Dans l'organisme vivant, les liquides ne peuvent se coaguler, parce que le ferment leur manque. La formation de ce dernier et son action sur les liquides commencent au moment où ceux-ci quittent l'économie et finissent lorsque la coagulation de la fibrine est achevée ; le ferment se trouve alors rassemblé dans le sérum.

Une température de zéro ralentit considérablement la formation du ferment ; les sels neutres alcalins concentrés et surtout le sulfate de magnésie l'empêchent presque totalement. Le froid et les sels paralysent l'action du ferment dans les liquides qui le contiennent en même temps que les deux substances génératrices de la coagulation.

Pour obtenir du ferment pur, M. Schmidt coagule du sérum sanguin avec 15 ou 20 fois son volume d'alcool concentré ; on ne filtre, afin de rendre les subtances albuminoïdes aussi insolubles que possible, qu'après quatre semaines au plus tôt, et l'on sèche à la température ordinaire le caillot qui contient le ferment. Le caillot doit être pulvérisé, traité par l'eau et filtré. Le liquide filtré contient du ferment, des traces de sels et une faible quantité de substance fibrinoplastique non modifiée. L'alcool précipite, en effet, complétement cette dernière, mais ne la concrète qu'en partie ; lorsqu'on traite le caillot avec de

l'eau, la substance non concrétée se dissout et passe à travers le filtre. On évite cette impureté au moyen de l'acide carbonique et en filtrant la liqueur.

Si l'on mélange un des liquides contenant les substances génératrices de la coagulation avec une quantité quelconque de ce ferment en dissolution, on voit se produire la coagulation. L'extrait aqueux obtenu du sérum sanguin agit plus fortement que celui qu'on obtient du sang défibriné. L'auteur s'est assuré que le ferment ne provient pas des globules rouges.

Il y a des sérosités, telle que celle de l'hydrocèle, qui ne contiennent que la substance fibrinogène, mais point de substance fibrinoplastique; le ferment n'a pas d'action sur elles, tandis que le sérum sanguin en produit la coagulation.

On peut obtenir de la substance fibrinoplastique, pure de tout ferment, en la retirant simplement du blanc d'œuf par un des procédés décrits par l'auteur.

L'expérience démontre que les sels neutres alcalins sont nécessaires pour que la concrétion de la fibrine ait lieu. Il est très-désirable que les expériences de M. Schmidt soient vérifiées, ainsi qu'il en a exprimé le désir lui-même.

Recherches sur le mélézitose; par M. VILLIERS. — M. Villiers a examiné une manne récoltée à Lahore, produite par une exsudation de l'*Alhagi Maurorum*, arbrisseau épineux de la famille des légumineuses. Il a dissous cette manne dans 5 parties d'eau et il a évaporé la solution jusqu'à consistance sirupeuse, après un traitement par le noir animal. Au bout de quelques mois, il s'est formé des cristaux petits et brillants, on les a dissous dans l'alcool à 60° et l'on a obtenu ainsi des cristaux blancs assez volumineux doués d'une saveur beaucoup moins sucrée que la manne. Ces cristaux, qui sont des prismes clinorhombiques, contiennent de l'eau de cristallisation et leur formule répond à celle d'un saccharose hydraté, $C^{24}H^{22}O^{22} + H^{2}O^{2}$. Les cristaux desséchés à l'étuve ont perdu 5,3 p. 100 de leur poids. La composition du corps anhydre est donc représentée par la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$. Ce sucre est dextrogyre et son pouvoir rotatoire a été trouvé égal a — 94° 48'.

Sous l'influence de l'acide sulfurique et de l'ébullition, le

pouvoir rotatoire de la dissolution a changé lentement et devient égal à celui du glucose. La dissolution réduit alors la liqueur de Fehling sur laquelle le sucre primitif n'a aucune action. L'acide azotique transforme ce sucre en acide oxalique sans acide mucique. Le point de fusion est un peu supérieur à 140°.

Le sucre de l'*Alhagi* présente donc les mêmes propriétés que le mélézitose découvert par M. Berthelot dans la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par un mélèze. Le mélézitose est, en effet, un sucre isomère avec le sucre de canne.

La manne de l'*Alhagi* contient, outre le sucre de canne, une matière sirupeuse réduisant la liqueur de Fehling. L'eau mère des cristaux de mélézitose se comporte, sous l'influence des divers réactifs, comme un mélange de sucre de canne, immédiatement interversible par l'action des acides, et de matières étrangères dextrogyres. Le sucre de canne est le seul immédiatement fermentescible sous l'influence de la levûre de bière.

Remarques sur la communication de M. Villiers et sur la constitution des sucres isomères du sucre de canne; par M. Berthelot. — Le travail de M. Villiers, que je viens de présenter à l'Académie, me paraît fort intéressant. En effet, il établit la diffusion du *mélézitose* dans le règne végétal; ce sucre, observé à la fois dans les exsudations d'un conifère et d'une légumineuse, en France et dans l'Afghanistan, se retrouvera sans doute dans bien d'autres espèces botaniques. Déjà la même remarque avait été faite pour le *tréhalose*, sucre que j'ai découvert dans la manne d'un *Echinops*, en 1857 (août 1857, *Comptes rendus de la Société de biologie*), qui fut retrouvé trois mois après, sous le nom dè *mycose* (*Comptes rendus mensuels de l'Académie de Berlin*, 2 novembre 1857), par Mitscherlich dans le seigle ergoté et que M. Müntz a observé récemment dans un grand nombre de champignons et de moisissures (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. VIII, p. 60).

La présence simultanée du sucre de canne (saccharose ordinaire) et du mélézitose dans un même produit végétal ne mé-

rite pas moins l'attention, en raison de la parenté qu'elle fait soupçonner entre le mode de formation de ces deux sucres isomères.

D'après la théorie des saccharoses, ces corps, dont la composition est la même que celle du sucre de canne, seraient formés à la façon des éthers mixtes, par l'union de deux alcools polyatomiques, c'est-à-dire de deux glucoses isomères réunis avec élimination d'eau. Le saccharose ordinaire, le mélitose, le lactose (sucre de lait), fournissent en effet deux glucoses distincts par leur dédoublement. A ce point de vue, il est remarquable que le produit final de l'action des acides sur le mélézitose, aussi bien que sur le tréhalose, soit au contraire un sucre unique, le glucose de raisin : c'est du moins ce qui semble résulter des mesures relatives au pouvoir rotatoire. Cette identité des deux molécules glucosiques régénérées rend le tréhalose et le mélézitose comparables à l'éther ordinaire, formé par l'association de deux molécules du même alcool. Il y a plus : si l'identité et l'unité spécifique du glucose fourni par deux saccharoses isomères, tels que le tréhalose et le mélézitose, était regardée comme définitivement établie, il serait permis d'en conclure, je crois, que deux molécules d'un même glucose peuvent être réunies de plusieurs manières différentes, suivant la molécule d'eau substituée.

Pour préciser davantage, envisageons un glucose comme un alcool polyatomique complexe, jouant à la fois le rôle d'un alcool pentatomique et d'un aldéhyde monoatomique, conformément à la théorie que j'ai proposée en 1862, et qui paraît aujourd'hui généralement adoptée. Cette fonction complexe pourra être représentée par la formule

$$C^{12}H^{2}[-]O^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}).$$

Soit une seconde molécule de glucose identique avec la première; nous pourrons associer ces deux molécules de glucose de plusieurs façons différentes, suivant la fonction mise en jeu par chacun d'eux dans cette association. Il en résultera trois types isomères distincts, savoir : *un éther mixte, un aldéhyde mixte, un éther-aldéhyde.*

Sur l'oxyde de méthyle monochloré; par M. FRIEDEL. — Le chlore exerce une action très-vive sur l'oxyde de méthyle ou éther méthylique C^2H^6O. Si l'on mélange les deux gaz, il se produit une explosion, mais en prenant les précautions recommandées par M. Regnault, on obtient un premier produit qui est l'*oxyde de méthyle bichloré*, $C^2H^4Cl^2O$. C'est un liquide très-mobile, bouillant à 105°, d'une densité de 1,315 à 20°. Ce composé fournit par l'action du chlore, sous l'influence des rayons solaires, l'*oxyde de méthyle tétrachloré* et l'*oxyde de méthyle perchloré*.

En modifiant le procédé de préparation, M. Friedel a obtenu facilement et sans danger d'explosion l'*oxyde de méthyle monochloré* C^2H^5ClO. L'auteur conseille de faire arriver dans un tube d'un diamètre de 2 centimètres environ, un courant rapide d'oxyde de méthyle en même temps qu'un courant de chlore, de manière que l'oxyde soit toujours en excès. Le tube est exposé à la lumière diffuse vive, ou même au soleil; mais dans ce dernier cas, il faut recouvrir d'un papier noir l'endroit où se fait le mélange des deux gaz; sans cette précaution, il y aurait inflammation du chlore à son arrivée dans l'oxyde de méthyle. Il se produit parfois une petite flamme, mais sans danger d'explosion.

On adapte au tube où se fait la réaction un premier tube en U, ou un matras refroidi avec de l'eau, puis un deuxième tube placé dans un mélange réfrigérant. On trouve dans ce dernier tube une combinaison intéressante d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique déjà étudiée par M. Friedel. L'oxyde de méthyle monochloré se condense dans le premier récipient; on l'obtient pur par deux ou trois distillations.

Il présente alors les caractères suivants : il est liquide, limpide et bout à 59°,7, sous la pression de 759 millimètres; son odeur rappelle un peu celle du chlorure d'acétyle. Il se dissout dans l'eau, mais il s'y décompose partiellement en produisant de l'acide chlorhydrique, de l'alcool méthylique et de l'aldéhyde méthylique. L'oxyde de méthyle monochloré, traité par les alcalis, se dédouble en chlorure, alcool méthylique et aldéhyde méthylique. Avec l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, il donne du sel ammoniac et du chlorhydrate d'hexaméthylénamine. En

réagissant sur l'acétate de potasse fondu et pulvérisé, il fournit, par la distillation, un liquide d'une odeur agréable éthérée ou acétique, bouillant entre 117 et 118°, et dont la composition est représentée par la formule $C^4H^8O^3 = CH^2 \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ O(C^2H^3O) \end{matrix} \right.$. Un groupe méthyle serait remplacé dans ce composé, qui est une sorte de méthylal, par un groupe acétyle. Au groupe (CH^2ClO) correspond donc, d'après l'auteur, une fonction chimique particulière, c'est-à-dire une série de réactions qu'on trouvera partout où se rencontrera ce même groupe. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Formules pour l'usage externe de l'hydrate de chloral.

Solution pour le pansement des ulcères atoniques (Dr VALLIN).

Hydrate de chloral.	1 gramme.
Glycérine.	30 grammes.
Eau.	50 —

Solution pour le traitement des ulcères syphilitiques (Dr Francesco ACCETELLE).

Hydrate de chloral.	1 gramme.
Eau distillée.	20 grammes.

Lotion pour le traitement du pityriasis (Dr MARTINEAU).

Hydrate de chloral.	25 grammes.
Liqueur de Van Swieten.	100 —
Eau.	500 —

Injection contre l'ozène (Dr Créquy).

Hydrate de chloral.	1 gramme.
Eau distillée.	125 grammes.

Dr Lomuller.
(*Thèses de la Faculté de médecine*, 1876.)

Salicylate de quinine.

Le Dr Graham Brown prépare ce sel par la double décomposition entre le salicylate de soude et le sulfate de quinine préalablement dissous. Le sel ainsi obtenu est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout assez abondamment dans l'alcool et dans les acides extrêmement dilués.

Le salicylate de quinine a été administré à des doses variant de 0gr,50 à 2gr,50.

S'il faut en croire l'auteur, ce sel présenterait réunis les avantages de l'acide salicylique et de la quinine, et posséderait des propriétés antipyrétiques puissantes, sans causer les accidents spéciaux à chacun de ses éléments constituants.

(*Edinburg med. Journal*, 1876.)

Avant de se prononcer sur la valeur de ce nouveau composé salicylique, il conviendrait de déterminer sa véritable constitution chimique et de savoir nettement à quel poids réel de quinine et d'acide salicylique correspond le dépôt non analysé, qui se produit dans les conditions énoncées dans ce travail.

J. R.

Vésicatoire chloralé.

Le Dr Peyrand, de Libourne, a signalé l'emploi de l'hydrate de chloral comme agent de vésication. Le procédé qu'il recommande pour la préparation de ce vésicatoire est le suivant. On triture dans un mortier du chloral déliquescent avec de la gomme adragante pulvérisée, jusqu'à ce qu'on obtienne une pâte d'une consistance telle qu'elle puisse s'étaler sur un marbre à l'aide d'un rouleau. Cette pâte est amenée à l'épaisseur d'une feuille de papier.

Une lame de cette pâte appliquée à la manière d'un vésica-

toire ordinaire donne, suivant le Dr Peyrand, une ampoule après cinq ou six heures. Cependant si l'emplâtre chloralé ne contient pas plus de 10 centigrammes d'hydrate de chloral par centimètre carré (dose faible), l'application doit durer douze heures environ.

Ces essais de vésication méthodique par le chloral auraient besoin d'être repris, car le Dr Landes n'a pas réussi à obtenir par ce moyen une vésication régulière à l'hôpital Saint-André de Bordeaux.

Lotion picrique.

Le Dr Charrier se sert de l'acide picrique dissous et dilué dans le traitement des crevasses du mamelon pendant la durée de l'allaitement.

		gr.
Solution 1°	Acide picrique cristallisé. . .	1,30
	Eau distillée.	100 grammes.
Solution 2°	Acide picrique cristallisé . . .	1 gramme.
	Eau distillée.	100 grammes.

On applique la solution 1° à l'aide d'un pinceau sur le mamelon préalablement lavé à l'eau tiède. Puis après que l'enfant a pris le sein, on fait tremper le mamelon pendant quelques minutes dans la solution 2° faible. Il paraît que ce moyen topique réussit et que l'enfant ne semble pas être dégoûté par la saveur amère du médicament.

(*Journal de thérapeutique.*)

Essai pharmacologique de l'acide salicylique.

1° Faire dissoudre 5 grammes d'acide salicylique dans 5 centimètres cubes d'alcool à 90°. On verse la solution filtrée dans un verre de montre, et on laisse évaporer spontanément. Les cristaux qui se forment à la surface du verre sont brillants et complétement incolores, si l'acide essayé a été convenablement purifié. Dans le cas où l'acide a été simplement obtenu par précipitation, les cristaux prennent une teinte jaunâtre plus ou moins prononcée. Si la couche annulaire des

cristaux est bordée d'une zone brunâtre, l'acide doit être rejeté. (H. Kolbe.)

On doit compléter cet essai par l'examen de l'acide salicylique à l'aide de l'acide sulfurique concentré : on opère de la facon suivante.

Dans un tube de verre fermé à une de ses extrémités, on introduit 50 centigrammes d'acide salicylique sur lequel on verse 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur, puis on agite.

Lorsque l'acide salicylique est pur, il se dissout dans le réactif sans donner lieu à aucune coloration. Dans le cas d'impureté, les solutions sulfuriques présentent une coloration variant du jaunâtre au jaune brun.

(*Pharm. Centralbl. — Repert. de pharmacie.*)

Collutoire à l'hydrate de chloral (Dr Pinard).

Hydrate de chloral.	10	grammes.
Alcoolat de cochléaria.	10	—

Ce collutoire a donné des résultats excellents dans le traitement des gingivites qui se manifestent fréquemment chez les femmes pendant la durée de la grossesse. Tout porte à croire que dans certaines formes atoniques de cette affection, le pansement préconisé par ce médecin réussirait également et remplacerait avec avantage là solution caustique d'iode et l'acide chromique.

(*Bulletin de thérapeutique.*)

Nouvelle formule pour l'ingestion du kousso (*Bulletin de thérapeutique*).

Poudre de kousso.	25	grammes.
Huile de ricin.	50	—
Alcool à 80°.	100	—

La formule du Dr Corre a été modifiée par M. Rouhaud, pharmacien de la marine à Gorée.

Incorporez la poudre de kousso à l'huile de ricin préalablement additionnée de 25 grammes d'alcool; laissez macérer

pendant une heure et faites digérer au bain-marie couvert pendant deux heures, en ayant soin d'agiter; ajoutez au produit de la digestion 25 grammes d'alcool bouillant et passez avec expression.

Épuisez par 50 grammes d'alcool bouillant, dans l'appareil à déplacement, le résidu de la poudre de kousso restant sur l'étamine.

Réunissez l'alcool obtenu à l'huile de ricin chargée des principes actifs du kousso et chassez l'excès d'alcool par distillation au bain-marie.

Le produit obtenu doit présenter l'apparence et la consistance d'une huile d'olive fortement colorée en vert. — A prendre en nature ou émulsionné.

J. R.

Sur le sirop de chloral; par P. Carles.

Depuis la publication du nouveau Codex, la thérapeutique s'est enrichie d'un nouvel agent médicamenteux, l'hydrate de choral, que ses précieuses qualités ont fait accepter d'emblée par le corps médical tout entier. — Des diverses formes médicamenteuses sous lesquelles on a présenté ce remède, celle dont l'expérience a le plus apprécié la valeur est certainement le sirop qui tend à devenir une préparation officinale. Une seule chose s'y oppose désormais, c'est l'existence d'une formule uniforme et sinon officielle, du moins acceptée de tous. Aujourd'hui chacun a sa formule particulière, ce qui peut être à la fois préjudiciable au médecin, au pharmacien et au malade : au premier, parce qu'il ne sait pas d'avance la quantité de chloral que prendra son malade dans la dose de sirop prescrite; au second, parce qu'il a grande chance de ne pas donner de sirop semblable à celui de son confrère; au malade enfin, parce qu'après avoir pris du sirop de chloral à 1 gramme par cuillerée dans une officine, on le lui donnera à 0,50 dans une autre.

Le sirop de Follet étant à l'heure actuelle le sirop de chloral le plus usité et celui qui réunit les meilleures qualités organoleptiques, nous avons cherché à préparer un sirop analogue.

La formule ci-dessous nous a permis d'y arriver et d'obtenir un produit qui, au dire de plusieurs personnes, est non-seulement d'aussi bon goût, mais même de saveur plus agréable que celui de Follet.

Voici sa formule :

Hydrate de chloral pur	4
Eau bouillante	2
Carbonate de soude (en dissolution concentrée).	Q. S.
Essence de menthe anglaise, une goutte.	
Sirop simple incolore à 35°.	94
Chloroforme pur, une goutte.	
	100

Broyez finement l'hydrate de chloral dans un mortier de porcelaine et arrosez-le avec l'eau bouillante. Dès qu'il s'y sera dissous, ajoutez d'abord la dissolution de carbonate sodique goutte à goutte, jusqu'à ce que le papier de tournesol indique une parfaite neutralisation, puis l'essence de menthe; agitez pour faciliter sa dissolution et mélangez rapidement au sirop. Filtrez au papier si c'est nécessaire et mêlez après le chloroforme par violente agitation.

Ce sirop contient un gramme de chloral par cuillerée à bouche et 0,25 par cuillerée à café. Il se conserve indéfiniment.

Pour l'exécution de cette formule, on devra choisir un hydrate de chloral dur et sec, de cassure saccharoïde, exempt d'alcoolate et surtout de ces produits chlorés divers qui résultent d'une mauvaise préparation et dont les vapeurs suffocantes déterminent à la gorge une astriction très-désagréable. Les chlorals remplissant ces conditions ne sont pas communs; ceux qui ne sont que légèrement acides sont rares, aussi avons-nous eu de tout temps la précaution de neutraliser leur acidité, surtout lorsqu'ils étaient destinés à l'usage interne. Nous croyons donc devoir recommander ici cette précaution. Ce que nous avons dit plus haut de l'influence de l'eau sur la saveur du sirop, indiquait d'en diminuer autant que possible les proportions, aussi n'en avons-nous indiqué que 2 parties pour 4 de chloral. Si d'autre part nous préférons au sirop de menthe officinal celui que nous fai-

sons avec l'essence de menthe anglaise dissoute dans le chloral, c'est que l'expérience nous a péremptoirement démontré qu'on avait de cette façon un sirop plus uniforme et surtout bien supérieur comme correctif. — Nous insisterons aussi pour l'emploi d'un sirop simple saturé. Enfin, en ajoutant du chloroforme dans les proportions indiquées, nous ne croyons aucunement modifier les propriétés thérapeutiques du sirop, tandis que son âcreté se trouve sensiblement modifiée plutôt par la saveur sucrée particulière du chloroforme que par son action anesthésique sur les papilles de la langue.

Observations sur la maturation des dattes;
par M. G. Fleury.

Plusieurs kilogrammes de dattes furent enfermés dans une boîte de grandes dimensions, au commencement de l'automne. Elles étaient molles, visqueuses, et d'un goût franchement sucré; la plupart adhéraient encore au pédoncule. Au bout de deux ou trois mois on observa dans ces fruits un changement complet d'aspect : ils étaient secs et recouverts d'une abondante efflorescence constituée par du glucose. Leur saveur était devenue peu agréable et analogue à celle de la manne. J'en ai traité une certaine quantité par l'eau; la liqueur a été précipitée par le sous-acétate de plomb, l'excès de plomb a été éliminé par le carbonate de soude. Dans le liquide ainsi obtenu on a dosé successivement le sucre réducteur et le sucre de canne. Le rapport du second au premier a été trouvé égal à 0,05. D'autres dattes fraîches, c'est-à-dire semblables par l'aspect aux précédentes avant leur transformation, ont subi le traitement chimique décrit ci-dessus, et ont fourni pour le rapport du saccharose au sucre réducteur le nombre 1; autrement dit ces deux sucres étaient en quantité égale. Il suit de là que le sucre de canne s'était transformé presque complétement en sucre réducteur dans les dattes qui font le sujet de cette observation.

J'ai voulu savoir s'il s'était formé ainsi du glucose, comme

l'apparence des fruits aurait pu le faire supposer, ou du sucre interverti. Dépourvu d'appareil de polarisation, j'ai dû faire deux dosages, l'un avec la liqueur cupro-potassique, l'autre avec une solution de biiodure de mercure dans l'iodure de potassium (1) : le résultat m'a permis de conclure à la présence du sucre interverti. Je signale en passant un caractère de cette espèce de sucre : introduit dans de l'eau fortement colorée par le permanganate de potasse, et acidulée, il la décolore à froid, en un temps très-court, une minute environ; le glucose agit beaucoup plus lentement. On peut tirer de là une indication, sinon une affirmation précise, sur la présence du premier sucre seul ou mélangé au second.

D'après les informations que j'ai prises, les dattes qui ont éprouvé la modification décrite dans cette note n'étaient pas mûres lorsqu'elles ont été cueillies. Celles qui font l'objet des transactions commerciales en Algérie se conservent ordinairement avec leur couleur et leur saveur normales. Nous sommes conduit à rapprocher les dattes des bananes au point de vue de la maturation en dehors des forces végétatives : soustraites à leur influence, les dattes, dont le suc n'a aucune réaction acide, sont le siége d'une inversion à peu près complète du sucre de canne qu'elles contiennent.

Sur la coloration du sirop de groseilles par l'orseille; par M. C. Tanret, pharmacien à Troyes.

Dans une expertise de sirops de groseilles dont M. R... et moi avions été chargés, nous eûmes à répondre à la question suivante : Y a-t-il dans les sirops suspects une matière colorante étrangère, et dans quelle proportion a-t-elle été ajoutée?

Dans le cas qui se présentait à nous, il était facile de répondre à la première partie de la question, car les réactifs indiquaient la présence de l'orseille de la façon la plus nette. Mais formait-elle à elle seule la matière colorante des sirops,

(1) Voir ce recueil, t. XXV, p. 146.

ou n'était-elle là que pour en rehausser la couleur naturelle? Il fallait donc, pour répondre sûrement, pouvoir séparer, sans les altérer, les matières colorantes de l'orseille et de la groseille.

Après quelques recherches, je reconnus *que les matières colorantes de la groseille et de l'orseille en solution suffisamment acide, sont solubles dans l'éther acétique; que celle de l'orseille l'est aussi dans l'éther éthylique, tandis que celle de la groseille ne l'est pas.*

C'est en mettant à profit la connaissance de ces faits ainsi que la propriété que possède l'éther acétique d'être insoluble dans une liqueur saturée de sel marin que je suis arrivé à opérer de la manière suivante :

Dans un tube à essai on verse quelques grammes du sirop à examiner, on y ajoute un excès de chlorure de sodium, puis on chauffe pour hâter la saturation dela liqueur. On verse ensuite quelques gouttes d'acide acétique puis un demi-volume d'éther acétique et l'on agite vivement pendant quelques instants; on ajoute un volume d'éther éthylique égal à celui de l'éthera cétique, et l'on agite de nouveau. On enlève lacouche éthérée avec une pipette ou un compte-goutte, et l'on recommence deux fois le même traitement en acidulant chaque fois, puis on laisse reposer. La liqueur aqueuse est ensuite séparée des éthers et de l'excès de sel marin, puis chauffée afin de la rendre limpide.

Si le sirop est exclusivement coloré par l'orseille, la matière colorante de celle-ci passe dans les éthers et le sirop se décolore à peu près complétement. Si, au contraire, on a affaireà du sirop de groseilles pur, l'étheréthylique précipite de l'éther acétique la matière colorante de la groseille qu'il avait dissoute, et la couche éthérée redevient incolore tandis que la couche sirupeuse reprend sa coloration primitive. Ceci donné, si l'on a examiné un sirop de groseilles fait avec moitié eau, moitié suc, ou 1/3 eau, 2/3 suc, etc., il sera facile, en compasant le sirop dépouillé d'orseille avec des types qu'on aura faits avec du sirop de groseilles vrai, de déterminer dans quelles proportions de suc et d'eau le sirop suspect a été préparé.

Quelquefois le sirop traité de la manière qui vient d'être

indiquée se sépare avec une teinte tirant sur le jaune (teinte de vin très-vieux). Cela arrive quand il a été préparé avec un suc plus ou moins ancien. Dans ce cas, l'expert n'aura qu'à se procurer un suc préparé depuis longtemps et à en faire un sirop; puis mélangeant convenablement ce dernier avec un sirop dont la couleur n'est pas altérée, il composera un type dont la couleur sera celle du sirop suspect privé d'orseille. C'est en comparant la teinte de ce dernier avec le sirop-type étendu de plus ou moins d'eau qu'on pourra se prononcer sur la teneur en suc.

C'est ainsi que nous avons pu déterminer la quantité d'eau et de suc pour un sirop que le tribunal nous avait remis.

Pour examiner par les différents réactifs la matière colorante naturelle du sirop orseillé, il est préférable d'enlever avec de l'éther acétique employé seul le mélange des deux matières colorantes, puis en y ajoutant un peu d'eau et un égal volume d'éther éthylique d'en précipiter la matière colorante de la groseille.

Sur la préparation du tannate neutre de quinine; par M. P. J. Hooxman, pharmacien à Rotterdam.

Ce médicament est connu depuis quelques années; je suis parvenu à l'obtenir sans saveur et de manière à pouvoir être administré sans difficulté aux enfants. On dissout 1 partie de sulfate de quinine dans de l'eau distillée et dans une quantité suffisante d'acide sulfurique étendu, puis on précipite la quinine par une solution d'hydrate de soude. La quinine est dissoute ensuite dans 10 parties d'alcool à 0,828 et additionnée d'une quantité d'eau chaude telle que la solution reste limpide sur le bain-marie.

Dans une autre capsule de porcelaine, on dissout 3 parties d'acide tannique dans 60 parties d'eau distillée et l'on verse peu à peu la solution quinique dans la solution tannique, en agitant continuellement; on chauffe ensuite la capsule au bain-marie pendant un quart d'heure et l'on verse le tout sur un filtre; on lave le précipité avec de l'eau chaude jusqu'à ce que

le liquide filtré soit incolore et sans saveur amère ou astringente et particulièrement jusqu'à ce que l'eau de lavage ne devienne plus louche après refroidissement. Le tannate de quinine restant sur le filtre est ensuite séché. La partie qui est dissoute dans l'eau chaude laisse déposer, après refroidissement, un précipité formé d'un tannate de quinine d'une amertume très-prononcée.

Le tannate acide de quinine, soumis à un lavage complet à l'eau bouillante, se transforme en tannate neutre insipide qui reste sur le filtre. J'ai préparé du reste le tannate de quinine insipide en soumettant à un lavage prolongé à l'eau bouillante du tannate de quinine amer des pharmacopées (1).

Extraction et dosage de la pipérine dans les poivres; par MM. Paul CAZENEUVE et O. CAILLOL (2).

Nous venons d'employer le *procédé calcaire* que nous préconisons pour l'extraction d'un grand nombre d'alcaloïdes, à l'extraction et au dosage de la pipérine dans les poivres.

Notre première pensée était d'appliquer le dosage de la pipérine à la reconnaissance des falsifications du poivre. Mais nous avons reconnu que la richesse des poivres en pipérine est trop variable pour en tirer des conclusions relatives à leur pureté.

Le meilleur procédé pour extraire la pipérine du poivre consiste à traiter le poivre moulu par deux fois son poids de chaux éteinte, à la faveur d'une quantité d'eau suffisante pour faire une bouillie très-claire. On fait bouillir le tout pendant un quart d'heure. Nous avons reconnu que la pipérine n'était nullement altérée dans ce traitement. On achève de sécher au bain-marie, on tasse la poudre pipéro-calcaire dans l'allonge à déplacement de notre digesto-distillateur à déplacement continu et l'on épuise par l'éther du commerce. Cet éthérolé dis-

---

(1) Il est désirable que l'auteur détermine par l'analyse la composition du tannate lavé à l'eau bouillante.

(2) Note présentée à la Société de pharmacie.

tillé partiellement et soumis, avant distillation complète, à une évaporation spontanée lente, donne des cristaux volumineux de pipérine légèrement teintés en jaune par une trace de matière résineuse. Si l'on veut avoir des cristaux complétement incolores, il suffit de reprendre cette pipérine par la plus petite quantité possible d'alcool bouillant, et de la laisser cristalliser par le repos pendant 48 heures.

La pipérine obtenue par l'action de l'éther sur le mélange pipéro-calcaire est du premier coup suffisamment pure pour être pesée et servir à l'évaluation de la richesse des poivres en alcaloïde. Sur 100 grammes de pipérine ainsi obtenue, on ne trouverait pas un gramme de matière résineuse. Nous opérons sur 10 grammes de poivre seulement.

Le résidu éthéré est simplement séché à 100° dans une capsule, puis pesé. La pipérine entre en fusion et perd toute son eau dans ces conditions.

Voici les résultats des dosages effectués sur différents poivres :

	Pipérine.
Poivre Sumatra pris dans le commerce chez différents fournisseurs (4 dos.) (moyenne).	8,10 p. 100
Poivre Singapour noir.	7,15 —
— — blanc.	9,15 —
— Penang.	5,24 —

Nous ferons remarquer que le Singapour blanc est plus riche en pipérine que tous les poivres noirs analysés. L'absence du péricarpe dans le poivre blanc, péricarpe privé de pipérine, explique cette richesse plus considérable.

Sur un moyen d'obtenir facilement l'acide glycolique ;
par M. le D[r] Constantin Crommydis (1).

L'acide glycolique, découvert en 1851, par MM. Socoloff et Strecker, en traitant le sucre de raisin par l'acide nitreux, a

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 359.

été constaté depuis dans un grand nombre de réactions chimiques ayant le glycol pour base.

M. Schulze a ensuite montré que la réduction de l'acide oxalique au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, en un mot de l'hydrogène, formait un mélange d'acides glycosique et glyoxylique.

Dans un mémoire présenté récemment à la Société chimique, M. Crommydis a annoncé qu'il était très-facile d'obtenir l'acide glycolique à peu près exempt d'acide glyoxylique en opérant de la manière suivante :

Dans un ballon contenant des copeaux de zinc, on verse une solution aqueuse d'acide oxalique qui produit peu à peu un dégagement d'hydrogène. Après huit jours, on filtre le liquide qu'on additionne d'un lait de chaux. On sépare le précipité et l'on traite la solution par de l'acide oxalique afin d'en isoler l'excès de chaux. On filtre de nouveau et l'on fait bouillir pendant quelques heures dans le but de décomposer le glyoxylate qui a pris naissance. La solution est filtrée une dernière fois et évaporée jusqu'à la formation d'une pellicule. Par le refroidissement, on obtient une substance blanche qui, séchée entre des feuilles de papier joseph, a quelque ressemblance avec l'asbeste.

Les propriétés et la composition de cette matière concordent tout à fait avec la formule de l'acide glycolique pur.

M. Crommydis considère que ce mode d'hydrogénation de l'acide oxalique est préférable aux autres procédés pour préparer l'acide glycolique. J. L.

Plantes sèches. — Les plantes conservées pour l'usage pharmaceutique ont été quelquefois l'objet de préparations frauduleuses, destinées à leur donner l'apparence de la qualité qu'elles avaient perdue. C'est ainsi que récemment on a observé en Suisse des échantillons de Mélisse et de Menthe dont l'odeur fit supposer que ces herbes avaient eté frauleusement imprégnées d'essence. 30 grammes de ces échantillons furent comparés à un même poids de vieux spécimens additionnés de quel-

ques gouttes d'essence et de plantes récemment récoltées. On mit les trois spécimens à macérer pendant 24 heures dans un demi-litre d'eau, en opérant dans un endroit frais, puis la solution fut mêlée avec quelques grammes d'éther et mise dans un vase bien bouché au moyen d'une plaque de verre. Au bout d'une heure, la partie inférieure du vase donnait l'odeur de l'éther, qui fut suivie de celle de l'essence pour l'herbe suspectée et pour l'échantillon qu'on avait aromatisé, tandis que l'herbe fraîche n'a pas donné trace d'odeur d'essence. (*Schweiz. Wochensch. f. Pharm.* 1875, n° 51; *Amer. J. Pharm* 1877, 4e série, t. VII, p. 70.)

Falsification de la cire d'abeilles. — Gustave Hell a trouvé une cire, vendue comme cire d'abeilles, et qui n'était qu'un mélange de 60 p. 100 de paraffine et de 40 p. 100 de résine commune, le tout recouvert d'une couche mince de véritable cire. Ce produit avait un poids spécifique très-rapproché de celle de la véritable cire : il n'en différait extérieurement que très-peu au point de vue de la couleur, de la cassure et de la ténacité, et son odeur était celle de la cire faible : l'intérieur n'avait pas le même éclat que la cire vraie et donnait une odeur résineuse qui s'exaltait par la chaleur. (*Pharm. Post.* 1876, p. 218; *Amer. J. Pharm.* 1877, 4e série, t. VII, p. 78.)

J. L. S.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 4 AVRIL 1877.

Présidence de M. Marais.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend :

Un numéro du Journal de pharmacie et de chimie, deux numéros du Journal de pharmacie d'Anvers, un numéro de l'Union pharmaceutique, un numéro du Moniteur thérapeu-

tique, deux numéros du *Zeitschrift des Deutschen Apotheker Vereins*, cinq numéros du *Zeitschrift des allgemeinen Oesterreicher Apotheker Vereins*, une brochure de M. Meunier, pharmacien à Enghien, sur l'albumine des plantes.

La correspondance manuscrite comprend :

Une lettre de M. Gondard, qui se porte comme candidat au titre de membre résidant. Cette candidature est appuyée par MM. Méhu et Yvon.

Une note de M. Carles, de Bordeaux, sur les conserves alimentaires verdies par les sels de cuivre. Une note de M. Battandier, pharmacien en chef de l'hôpital civil d'Alger, sur l'influence de la température au point de vue de la densité des glycérines commerciales. Une note de M. Stanislas Martin, sur l'eau de Neubourg. Le gaz qui se dégage spontanément de cette eau, recueilli dans des flacons, rallume très-facilement les allumettes présentant un point en ignition. M. Stanislas Martin montre aussi à la Société des conferves qui se sont développées spontanément dans cette eau.

M. Limousin pense que c'est à l'excès d'oxygène qu'est due la production de cette végétation.

M. Baudrimont est d'avis qu'il serait très-facile de savoir si l'oxygène contenu dans l'eau de Neubourg y est à l'état de simple dissolution ou sous forme d'eau oxygénée, cette dernière posssédant des caractères nets et d'une grande sensibilité. Quant aux conferves qui se développent en grande quantité dans l'eau de Neubourg, M. Baudrimont, contradictoirement à ce qu'a dit M. Limousin, pense à ce sujet qu'elles sont la cause et non le résultat de la présence de l'oxygène. Notre confrère rappelle à cet égard les expériences qu'il a exécutées autrefois à Vichy ainsi que les observations faites depuis très-longtemps sur l'eau du réservoir de la source de l'Hôpital qu'on trouve dans cette ville : sous l'influence solaire ce réservoir est vite envahi par une plante thermale (l'Oscillaria thermalis), qui s'y développe avec une telle rapidité et en si grande abondance que l'on était obligé autrefois de curer le bassin tous les huit jours. M. Baudrimont ayant rempli trois éprouvettes, la première d'eau distillée, la deuxième d'eau ordinaire et la troisième d'eau de la source de l'Hôpital qui est, on le sait, saturée de bicarbonate

et d'acide carbonique, a placé un peu d'oscillaire dans chacune de ces éprouvettes et les a exposées ensuite aux rayons du soleil : aucune bulle de gaz ne s'est dégagée dans l'eau distillée, quelques bulles seulement se sont produites dans l'eau ordinaire, tandis qu'un volume énorme d'oxygène pur a rempli très-rapidement l'éprouvette qui contenait l'eau de Vichy et l'Oscillaire thermale. Dans ces circonstances, cette plante y a pris un développement remarquable en raison de l'acide carbonique qu'elle trouvait à sa portée, dont elle a fixé le carbone en en dégageant l'oxygène. C'est là, dit M. Baudrimont, un précieux exemple de respiration végétale diurne.

Une commission composée de MM. Baudrimont, Coulier, Lefort, Stanislas Martin, Poggiale et Yvon, est chargée d'examiner cette intéressante question.

M. Limousin présente à la Société des cachets à l'huile de ricin.

M. Schaeuffèle demande où en est la question des noms de pharmaciens illustres à donner à certaines rues de Paris. Il demande aussi si des démarches ont été faites pour faire reconnaître la Société comme d'utilité publique, en conformité du vote antérieur émis à ce sujet.

M. Planchon, secrétaire général, rend compte des démarches qui ont été faites et demande à la Société s'il n'y aurait pas lieu de reviser le règlement qui, après l'approbation du gouvernement, ne pourrait plus l'être sans une autorisation spéciale.

M. Baudrimont fournit divers renseignements sur les moyens d'arriver au but que se propose la Société.

M. Grassi pense qu'il y a deux questions à poser :

1° Les statuts doivent-ils être revisés?

2° Quels sont les motifs pour que la Société soit reconnue comme d'utilité publique. La Société décide qu'une commission composée de MM. Bussy, président; Baudrimont, Blondeau, Boudet, Dubail, Grassi, Poggiale et Schaeuffèle lui présentera un rapport complet sur cette question si importante pour l'avenir de la Société.

La Société se forme ensuite en comité secret pour entendre

le rapport de M. Latour sur la candidature de M. Balland, au titre de membre correspondant.

La séance est levée à quatre heures.

REVUE MÉDICALE.

Recherches sur l'acidité du suc gastrique de l'homme, et observations sur la digestion stomacale, faites sur une fistule gastrique; par M. Ch. Richet.

Les circonstances pathologiques qui permettent d'observer directement les phénomènes de la digestion stomacale chez l'homme sont extrêmement rares, et l'on ne peut guère citer que les travaux de Beaumont et de Schröder sur ce sujet. Or, l'année dernière, M. le professeur Verneuil ayant fait, pour un rétrécissement infranchissable de l'œsophage, l'opération de la gastrotomie, et cette opération, jusqu'ici réputée mortelle, ayant complétement réussi, j'ai pu étudier directement, chez le jeune malade aujourd'hui guéri et porteur d'une fistule gastrique, la digestion stomacale et le suc gastrique.

Ce qui rend ces observations intéressantes, c'est que l'œsophage est absolument imperméable, en sorte que les liquides salivaires ne se mélangent pas avec les liquides stomacaux, et qu'on peut avoir du suc gastrique pur et dépourvu de salive, condition qu'il est déjà difficile de réaliser sur les animaux, et que l'on n'a vraisemblablement jamais pu rencontrer encore sur l'homme. A plusieurs reprises, je me suis assuré que la salive ne pouvait pénétrer dans l'estomac. En faisant mâcher du sucre imbibé de ferrocyanure de potassium, je n'ai pu retrouver aucune trace de ce sel dans les liquides de l'estomac.

L'imperméabilité de l'œsophage fait que le jeune M** ne peut se nourrir par la bouche, et que son alimentation se fait par la sonde placée à demeure dans la fistule. Les aliments, réduits à l'état de masse pulpeuse, sont poussés par une seringue dans l'estomac, et, pour les recueillir pendant le travail digestif, il suffit de déboucher la sonde, et de recevoir dans un

vase le liquide qui s'écoule. Pour avoir du suc gastrique pur, après avoir à plusieurs reprises lavé l'estomac à l'eau distillée, je faisais mâcher au jeune M** des substances sapides, lesquelles, par un réflexe normal, provoquent une sécrétion relativement abondante de suc gastrique pur. C'est un liquide incolore, filant, facilement filtrable, ayant peu d'odeur, ne se putréfiant pas spontanément.

La durée du séjour des aliments dans l'estomac est assez variable; cependant j'ai constaté que cette durée est en général de trois à quatre heures, pour les aliments proprement dits, tels que les fécules, les graisses et les viandes. Pour le lait, la digestion ne dure guère qu'une heure et demie à deux heures; pour l'eau et l'alcool, la rapidité de l'absorption est beaucoup plus grande, et, au bout de trente-cinq à quarante-cinq minutes, on n'en retrouve plus traces. Comme, au bout de quatre heures, l'estomac est généralement vide, et que la faim ne survient que six heures environ après chaque repas, on peut affirmer, contrairement à l'opinion de quelques physiologistes, que la faim n'est pas le résultat de la vacuité de l'estomac. Enfin, je ferai une dernière remarque assez importante, c'est que les aliments ne disparaissent pas successivement : il semble, au contraire, qu'ils passent par le pylore *en bloc*, et tout d'un coup. Pendant les trois premières heures de la digestion, le volume de la masse alimentaire est invariable, puis, brusquement, en un quart d'heure au plus, cette masse disparaît tout entière, et il n'en reste plus que les débris.

Les expériences physiologiques qu'on pourrait instituer sur la digestion stomacale sont innombrables; mais, jusqu'ici, je me suis attaché principalement à déterminer, par des procédés chimiques exacts, l'acidité de l'estomac, selon des conditions physiologiques extrêmement variables. C'est pourquoi j'ai cherché, ce qui n'avait pas encore été fait jusqu'ici, à déterminer par des essais acidimétriques les différents degrés d'acidité du suc gastrique, soit pur, soit mélangé aux aliments en voie de chymification. J'ai fait ainsi environ quatre-vingts déterminations, en variant l'alimentation et la durée du travail digestif; voici les conclusions que je crois pouvoir tirer de mes recherches :

A. L'acidité moyenne du suc gastrique, soit pur, soit mélangé aux aliments, équivaut à environ $1^{gr},7$ d'acide chlorhydrique pour 1,000 grammes de liquide. Je n'ai jamais trouvé l'acidité inférieure à $0^{gr},5$, ni supérieure à $3^{gr},2$.

B. La quantité de liquide qui se trouve dans l'estomac n'a aucune influence sur son acidité; que l'estomac soit presque vide ou surchargé d'aliments, son acidité est à peu près invariable.

C. Le vin et l'alcool augmentent l'acidité de l'estomac. Le sucre de canne la diminue.

D. Si l'on injecte dans l'estomac des liquides acides ou alcalins, les liquides gastriques tendent très-rapidement à reprendre l'acidité normale, de sorte que, au bout d'une heure après ces injections, l'estomac a repris, à peu de chose près, son acidité moyenne.

E. En dehors de la digestion, le suc gastrique est moins acide que pendant la digestion.

F. L'acidité augmente un peu vers la fin de la digestion.

G. La sensation de la faim et de la soif ne dépendent ni de l'état d'acidité ni de l'état de vacuité de l'estomac.

J'ai essayé ensuite de résoudre le problème, si controversé, de la nature de l'acide libre dans le suc gastrique, et j'espère pouvoir donner prochainement le résultat de mes recherches.

Ce travail a été fait au Collége de France, dans le laboratoire de M. le professeur Berthelot.

Empoisonnement aigu par l'acétate de cuivre; par MM. V. Feltz et E. Ritter.

Les expériences que nous allons rapporter ont été faites avec une solution d'acétate de cuivre, au vingtième.

A. Huit chiens à jeun et bien portants reçoivent dans l'estomac, par l'intermédiaire de la sonde, en une fois : $0^{gr},40$; $1^{gr},80$; $5^{gr},0$; $7^{gr},50$; $7^{gr},50$; $6^{gr},0$; $8^{gr},10$; 13 grammes d'acétate de cuivre, c'est-à-dire $0^{gr},05$; $0^{gr},10$; $0^{gr},25$; $0^{gr},35$; $0^{gr},45$; $0^{gr},50$; $0^{gr},75$; 1 gramme par kilogramme de leur poids.

Les trois chiens empoisonnés par $0^{gr},50$; $0^{gr},75$; 1 gramme

meurent dans l'espace de six à douze heures, après des vomissements muqueux, bilieux et sanglants, une diarrhée séreuse et sanguinolente plus ou moins accentuée, du ténesme rectal et finalement une paralysie du sphincter anal. La mort est immédiatement précédée de quelques phénomènes convulsifs tétaniformes. La perte de poids a varié entre 750 et 1,200 grammes. La température a progressivement baissé jusqu'à 35°.

L'autopsie montre, du côté de la muqueuse stomacale et intestinale, des signes d'irritation et d'inflammation, dont l'intensité, variant depuis la simple hyperhémie jusqu'à l'hémorrhagie diffuse, est en rapport direct avec les doses du toxique.

L'animal auquel nous avons injecté $0^{gr},45$ d'acétate de cuivre par kilogramme de son poids vit quatre jours, avec persistance de diarrhée et de vomissements sanguinolents. Le dernier jour surviennent de l'hématurie et tous les signes de l'ictère. Il perd près de 2 kilogrammes de son poids. A l'autopsie, nous constatons, outre l'infiltration hématique de la muqueuse stomacale, une coloration jaune manifeste de tous les tissus et une grande diffluence du sang.

Les quatre chiens survivants ont tous présenté, pendant quarante-huit heures au moins, des phénomènes morbides plus ou moins accentués, du côté du tube digestif. La convalescence se marque par le retour de l'appétit et l'augmentation de poids.

B. La série précédente nous permettant d'affirmer que, chez les chiens à jeun, la dose mortelle minima de l'acétate de cuivre oscille entre $0^{gr},45$ et $0^{gr},50$ par kilogramme du poids de l'animal, nous avons introduit dans l'estomac de deux chiens, venant de prendre leur pâtée, 6 et 10 grammes de toxique, c'est-à-dire $0^{gr},50$ et $0^{gr},75$ par kilogramme de leur poids. Ces deux animaux, après avoir vomi deux heures environ, se sont rétablis ; dès le lendemain de l'expérience, ils reprenaient leur appétit normal.

L'analyse du foie des chiens morts, dans les conditions susindiquées, nous donne comme quantité de cuivre trouvé dans cet organe les chiffres suivants : $34^{mgr},004$; $32^{mgr},004$; $31^{mgr},113$, pour les foies de 300, 290 et 350 grammes.

Les urines des chiens empoisonnés par le sulfate de cuivre

ou l'acétate de cuivre renferment toujours, pendant deux ou trois jours, de notables proportions de sels de cuivre. En réunissant les urines de quatre chiens intoxiqués, émises pendant les trente-six heures qui ont suivi l'ingestion des sels de cuivre, nous avons obtenu 1,600 centimètres cubes, qui renfermaient 13^{mgr},335 de cuivre.

C. Les lapins auxquels on injecte dans l'estomac des doses d'acétate de cuivre supérieures à 0^{gr},10 meurent tous plus ou moins rapidement.

Nos conclusions sont les suivantes :

1° L'acétate de cuivre est plus actif que le sulfate.

2° Les accidents d'empoisonnement sont beaucoup plus intenses et plus longs chez les animaux à jeun.

3° Les boissons et les aliments solides auxquels on incorpore la dose toxique d'acétate de cuivre prennent une saveur telle qu'il est impossible qu'on les puisse avaler sans être averti par elle de la présence du poison.

4° L'apparition de l'ictère indique que, dans les empoisonnements subaigus par les sels de cuivre, il se produit une supersécrétion biliaire, analogue à celle que nous avons déjà signalée dans les intoxications par l'arsenic, l'antimoine, le phosphore et les substances septiques.

Note sur le timbo; par M. Stan. Martin, pharmacien à Paris.

En 1846, j'ai décrit, le premier, une substance très-employée au Brésil, le guarana, fourni par une plante de la famille des Sapindacées.

En 1817, Cadet de Gassicourt et, en 1822, Mérat avaient déjà fait mention de cette substance, sans en indiquer l'origine. Aujourd'hui le guarana, ou *Paullinia sorbilis* de Linné, a pris rang dans notre thérapeutique; il est très-riche en caféine.

Les Sapindacées sont des plantes très-communes au Brésil, elles renferment des arbres et des lianes dont quelques-unes ont des propriétés tellement vénéneuses, qu'avec leur suc les sauvages empoisonnent leurs flèches; il en est d'autres, comme le timbo (*Paullinia pinnata*) qui sont simplement narcotiques.

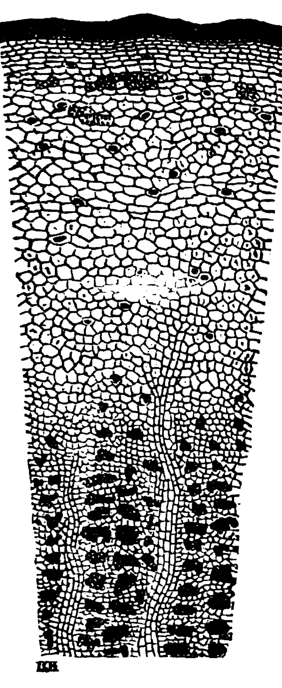
Les Sapindacées se plaisent dans les terrains gras, elles y ac-



quièrent une riche végétation qui atteste le luxe des régions tropicales. Leurs feuilles sont composées de folioles ovales lancéolées et crénelées, les tiges sont singulièrement organisées ; ce type d'organisation anormale est caractéristique en ce qu'autour d'un corps ligneux central se trouve une moelle, un étui médullaire ; il existe des corps ligneux secondaires réunis au premier par l'intermédiaire de l'écorce, qui s'étend également autour de tout cet ensemble.

Le *Paullinia pinnata* de Linné est un arbre du Brésil, du Mexique, des Antilles et de la Guyane ; les feuilles sont composées de cinq folioles ovales, lancéolées et crénelées ; les fleurs sont polygames, dioïques, irrégulières, et à cinq ou, rarement, à quatre divisions ; le calice est imbriqué, à quatre divisions inégales, munies d'appendices écailleux ; les étamines, au nombre de huit, sont situées autour d'un disque découpé sur les bords ; l'ovaire excentrique, à trois loges, surmonté de trois styles, contient trois graines, et le plus souvent une seule par avortement, laquelle est pourvue d'un arille et renferme sous

ses téguments un embryon sans albumen; l'écorce de la racine du timbo est la seule partie qu'on emploie au Brésil, elle a une



longueur et une épaisseur variables et sa couleur est d'un gris jaunâtre. Sur une coupe transversale on observe, de dehors en dedans :

1° Une couche extérieure composée de nombreux amas de tissu subérifié ou liége ;

2° Dans le parenchyme central, on constate çà et là des petits amas de cellules scléreuses (c'est-à-dire s'étant incrustées promptement) ;

3° Une couche très-épaisse de parenchyme cortical dont les cellules sont remplies d'amidon ;

4° Au sein de ce parenchyme, des cellules contenant une matière résineuse ;

5° Des faisceaux de liber disposés en lignes interrompues et entremêlés de rayons médullaires (1).

Cette écorce se réduit difficilement en poudre; 5 grammes de cette écorce absorbent à froid 15 grammes d'eau distillée.

L'écorce de la racine du timbo a une odeur aromatique agréable, ayant quelque analogie avec celle du musc. Au Brésil, on n'en fait usage qu'à l'extérieur; on en prépare, avec de l'eau bouillante, des cataplasmes qu'on emploie dans les affections du foie; souvent il y a des éruptions assez intenses, alors on cesse l'emploi de cet épithème. Nous pensons qu'avant de livrer cette substance à la thérapeuthique, on devra, si l'on veut éviter des accidents, en bien étudier et la nature et l'action.

Les divers traitements auxquels nous avons soumis l'écorce de la racine de timbo nous ont permis d'en isoler : 1° un al-

(1) Nous devons ces figures à l'obligeance de MM. Dujardin-Beaumetz et Stan. Martin.

caloïde auquel nous donnons le nom de *timbonine*; 2° de l'amidon; 3° une résine; 4° une huile essentielle; 5° de la chlorophylle; 6° du tannin; 7° un acide organique; 8° des traces de glucose.

Nous avons reconnu qu'en traitant d'abord le timbo réduit en poudre très-fine par le sulfure de carbone on facilite l'extraction de l'alcaloïde, et des autres principes constituants; le sulfate de timbonine est blanc et cristallise en aiguilles; la petite quantité obtenue ne nous a pas permis de l'expérimenter sur des animaux, et d'en reconnaître les effets; nous n'avons pas encore pu déterminer la composition et l'équivalent de cet alcaloïde.

Nous avons constaté que les cendres fournies par le timbo récolté dans la province de Minaes et par un autre échantillon envoyé de Rio-Grande n'avaient pas la même composition.

BIBLIOGRAPHIE.

Manuel de médecine légale et de jurisprudence médicale; par le Dr A. LUTAUD. 1 vol. in-12 de 736 pages, avec 38 figures dans le texte. Prix : 8 fr. 50. Paris, Lauwereyns.

Sous ce titre, M. le Dr Lutaud vient de publier un ouvrage très-complet qui comprend non-seulement les matières purement médicales et législatives qui n'intéressent que le médecin expert, mais encore celles qui sont particulièrement du ressort de la chimie et de la pharmacie, telles que la toxicologie et la chimie légale.

Ce livre est divisé en trois parties. La première comprend la médecine légale proprement dite. L'auteur y expose d'une façon claire et méthodique les importantes questions relatives aux attentats à la pudeur, à l'avortement, à l'infanticide, à l'identité, aux attentats à la vie, à la folie, etc.

La deuxième partie, qui est la plus intéressante pour nous, comprend la toxicologie, la chimie légale, l'examen microscopique des taches et quelques notions sur la falsification des substances alimentaires. Adoptant la classification de M. Tardieu pour la toxicologie, M. Lutaud expose d'une manière très-méthodique les symptômes propres à chaque empoi-

sonnement et le traitement qui y correspond. Le chapitre consacré à la recherche des poisons est un des plus importants. Après avoir suffisamment décrit les procédés généraux employés pour la destruction des matières organiques et la séparation des poisons, l'auteur étudie chaque poison en particulier en suivant une méthode analytique des plus simples.

Enfin, nous recommandons d'une manière toute particulière la troisième partie de cet ouvrage intitulée : *Jurisprudence médicale et pharmaceutique*. Elle deviendra nécessaire à tous les pharmaciens qui ne sont pas parfaitement familiarisés avec les nombreux décrets ou ordonnances qui régissent la profession. Après avoir suffisamment exposé la législation, M. Lutaud étudie les nombreuses questions qui se présentent journellement dans la pratique de la pharmacie, et qui sont résolues d'après les plus récentes décisions des tribunaux français.

En un mot, nous pensons que le livre de M. Lutaud répond à un besoin véritable et qu'il tiendra utilement sa place dans la bibliothèque de tous ceux qui s'intéressent aux questions si complexes que soulève l'exercice de la médecine et de la pharmacie.

Qu'appelle-t-on un équivalent chimique? — Critique de la chimie actuelle et moyen d'en rectifier la nomenclature; par F. A. Hartsen. Paris, 1877, in-8° de 32 pages. Prix : 1 fr. 25. Librairie F. Savy, 77, boulevard Saint-Germain.

Rapport présenté à la Faculté de médecine de Rio-Janeiro sur diverses questions scientifiques ; par M. Freire, professeur de chimie organique à la même Faculté (deux semestres) (1876).

Réunion des Sociétés savantes à la Sorbonne. — La réunion des délégués des Sociétés savantes a eu lieu à la Sorbonne le mercredi 4 avril, sous la présidence de M. Léon Renier, assisté de MM. Léopold Delisle, Milne-Edwards, Hippeau, Chabouillet et Blanchard.

La distribution des récompenses a eu lieu le 7 avril, sous la présidence du ministre de l'instruction publique. Quatre rapports ont été lus sur les travaux des Sociétés savantes, par

MM. Chabouillet, Blanchard, Hippeau et Darcel. Après le discours prononcé par le ministre, les secrétaires ont proclamé les récompenses décernées.

Cinq médailles d'or sont décernées à MM. Alluart, Grand'Eury, Raulin, de Rouville et Tisserand, et neuf médailles d'argent sont accordées à MM. Barrois, Engel, Heudes, Ditte, Gonnard, Piette, Sire, Truchot et de Villaine.

Académie de médecine. — Notre collaborateur, M. Planchon, est élu membre de l'Académie de médecine dans la section de pharmacie. La section avait présenté la liste suivante des candidats : 1° M. Planchon; 2° M. Riche; 3° M. Bourgoin; 4° M. Méhu.

M. Battandier est nommé professeur d'histoire naturelle et de matière médicale à l'École de médecine et de pharmacie d'Alger.

Un banquet confraternel offert le 6 avril dernier au président de l'*Union scientifique des pharmaciens de France*, réunissait la plupart des membres présents à la séance annuelle de cette Société savante.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la transformation de la cantharidine dans les cantharides; par M. R. Wolff (1). — Tandis que les cantharides bien desséchées conservent longtemps leur pouvoir vésicant, les cantharides humides perdent le leur assez rapidement; l'auteur a observé que les cantharides anciennes dégagent de l'ammoniaque quand on les chauffe avec une solution de potasse caustique, et attribue à cette ammoniaque un rôle important dans les transformations naturelles de la cantharidine.

A Buenos-Ayres, on emploie la *Lytta aspersa*, espèce dis-

(1) *Zeitschrift d. allg. Oesterr. Apotheker-Vereines*, mars 1877.

secte de la *L. vesicatoria*, ordinairement usitée en France; la *L. aspersa* jouit d'un pouvoir vésicant plus énergique et se conserve bien. 100 grammes de poudre de cet insecte ont donné 0,815 de cantharidine pure, et de plus une substance huileuse d'un vert brunâtre qui a déposé de la cantharidine, et qui a cédé à l'éther et au chloroforme $0^{gr},46$ d'un corps nouveau, vésicant, dont la forme cristalline et les propriétés chimiques diffèrent de celles de la cantharidine.

Ces cristaux se dissolvent dans environ 6,600 parties d'eau froide; ils sont plus solubles dans l'eau chaude et se déposent pendant le refroidissement; ils sont solubles dans 680 parties d'alcool, dans 390 parties d'éther, dans 60 parties de chloroforme. L'acide chlorhydrique paraît sans action sur ce premier produit; il se dissout surtout à chaud dans l'acide sulfurique et dans l'acide azotique, mais il semble s'y décomposer, car l'eau ne le sépare pas de sa dissolution sulfurique comme elle le fait pour la solution sulfurique de cantharidine.

A la température ordinaire, la poudre de ces cristaux se dissout dans la potasse caustique ou l'ammoniaque, et l'addition d'un acide en précipite la même substance inaltérée. Si l'on abandonne la solution ammoniacale dans un milieu modérément chaud, le résidu liquide rougit la teinture de tournesol. Si l'on concentre la solution ammoniacale, elle donne des cristaux dont l'ammoniaque est un élément, et qui perdent de l'ammoniaque si on les dessèche; alors le résidu devient peu soluble dans l'eau froide. Ce résidu sec, blanc, cristallin, paraît insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout aisément dans l'eau bouillante; sa solution rougit le papier de tournesol et dépose en se refroidissant des aiguilles cristallines que la dessiccation ne modifie pas, et qui constituent une seconde modification azotée de la cantharidine, dont la composition n'est pas encore déterminée.

Cette seconde combinaison est vésicante. Elle est à peine soluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau bouillante, peu soluble, même à chaud, dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. L'éther acétique la dissout facilement et laisse de la cantharidine en s'évaporant. L'acide sulfurique concentré dissout aisément cette combinaison, et l'eau ne la précipite pas. L'acide chlorhydrique

et l'acide azotique se comportent comme l'acide sulfurique; il semble qu'il y ait là une combinaison particulière.

Cette seconde combinaison est assez soluble dans l'ammoniaque, les acides en séparent des aiguilles cristallines; vient-on à abandonner sa solution ammoniacale à une lente évaporation, elle dépose une combinaison cristallisée qui contient de l'ammoniaque; vient-on à dessécher à siccité cette combinaison, elle perd de l'ammoniaque. La solution de potasse caustique dissout également la seconde combinaison, et les acides en précipitent, comme de la solution ammoniacale, la substance indécomposée. Si l'on dessèche la solution potassique, elle perd de l'ammoniaque, et la deuxième combinaison se transforme partiellement en la première combinaison.

La seconde combinaison paraît ne subir aucun changement de composition quand on la fond ou quand on la sublime.

Si l'on ajoute à une solution de cantharidine dans la potasse caustique une solution d'un sel de zinc jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, puis de l'ammoniaque en quantité suffisante pour dissoudre le précipité et finalement un excès d'acide, on sépare la première combinaison sous la forme d'un précipité blanc, grenu et cristallin. A la place des sels de zinc on peut mettre ceux de cuivre et de magnésie et fort probablement d'autres sels métalliques, qui se comportent de même vis-à-vis de l'ammoniaque. L'auteur pense que les sels de magnésie, que l'insecte contient dans une grande proportion, jouent un rôle important dans la transformation de la cantharidine dans le corps de l'insecte en la première combinaison; l'humidité venant à ajouter son action, la seconde combinaison se formerait avec dégagement d'ammoniaque. Mais les idées de M. Wolff sur les conditions de ces transformations ne sont pas justifiées par des expériences précises.

Emplâtre de cantharides; par M. A. W. GERRARD (1).

Cantharides en poudre fine. . . .	6	parties.
Baume du Canada.	8	—
Cire jaune.	5	—
Axonge.	1 1/2	partie.

(1) *Pharmaceutical Journal*, 30 sept. 1876.

Cet emplâtre est souple et adhésif. Pendant l'hiver, on peut doubler la dose d'axonge.

Sur l'huile essentielle de feuilles de cannellier; par M. N. A. Kuhn (1).— Cette essence est douée d'une odeur pénétrante et d'une saveur âcre; son odeur rappelle d'abord faiblement celle de la muscade, puis à un assez haut degré celle de girofle; si on la chauffe avec de la potasse caustique l'odeur de la cannelle devient prédominante. Sa couleur rappelle celle de l'essence d'écorce de cannellier; sa densité est à peu près la même, un peu plus élevée que celle de l'eau, s'affaiblissant si l'essence passe à l'état liquide.

Elle ne donne pas de composé fulminant avec l'iode; l'acide chlorhydrique ne la colore pas; elle prend au contact de l'acide azotique une couleur brune, une coloration d'un violet pourpre par l'acide sulfurique qui passe au brun par l'acide azotique. Chauffée avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, elle paraît donner de l'acide cyanhydrique.

Caractères de l'acide salicylique pur; par M. Kolbe (2). — On ne doit employer que de l'acide salicylique absolument pur, soit qu'on le destine à la conservation des vins, des sucs, des fruits, soit qu'il doive être administré comme médicament. Pour vérifier sa pureté, M. Kolbe conseille d'en dissoudre $0^{gr},5$ dans 10 fois ce poids d'alcool concentré; la solution doit être parfaitement limpide; évaporée dans un verre de montre à la température ordinaire, elle laisse un anneau de beaux cristaux entremêlés. Cette masse effleurie est d'une blancheur parfaite si l'acide est pur; elle est jaune ou tire sur le jaune si l'on s'est servi d'un acide salicylique qui n'a pas subi une seconde cristallisation. Si le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique est brun, il y a lieu de rejeter l'acide salicylique à cause de son état d'impureté.

---

(1) *American Journ. of Pharm.*, janvier 1877.

(2) *Schweizerische Wochenschrift* et *Pharmaceutical Journal*.

Sur le sirop d'iodure de fer; par M. H. Meier (1). — A la liste déjà longue des substances proposées pour assurer la conservation du sirop d'iodure de fer, M. Meier vient d'ajouter l'acide iodhydrique. Deux grains (13 centigrammes) suffisent pour une pinte (567 c. c.) du sirop de la pharmacopée britannique.

Pour préparer l'acide iodhydrique, M. Meier dissout $10^{gr},8$ d'iodure de potassium dans 56 centimètres cubes d'eau; il ajoute à cette solution $9^{gr},95$ d'acide tartrique cristallisé dissous dans 113 centimètres cubes d'alcool; après que le bitartrate de potasse s'est complétement déposé, on lave le filtre avec de l'alcool à 66 pour 100 et l'on réduit le liquide filtré à 56 centimètres cubes. Chaque drachme ($3^{gr},54$) contient 8 grains (52 centigrammes) d'acide iodhydrique anhydre et suffit pour 4 livres (1,493 grammes) de sirop.

Réactif des acides minéraux; par M. Huber (2). — Ce réactif est un mélange de deux solutions, l'une de ferrocyanure de potassium, l'autre de molybdate d'ammoniaque. Cette liqueur, versée dans une solution saline contenant une trace d'un acide minéral (sulfurique, chlorhydrique, azotique, phosphorique, arsénique, sulfureux, phosphoreux), prend aussitôt une teinte rouge qui devient brune si la proportion de l'acide minéral est un peu considérable. Le mélange se trouble; un alcali versé en excès lui rend sa limpidité première. L'acide borique et l'acide arsénieux n'agissent pas comme les autres acides minéraux.

Réactif de l'alcool; par M. Edm. W. Davy (3).— Chauffez à une douce chaleur, dans une capsule de porcelaine, un mélange d'une partie d'acide molybdique et de dix parties d'acide sulfurique pur et concentré; versez doucement sur ce mélange quelques gouttes du liquide à essayer; s'il contient de l'alcool,

(1) *Pharmaceutical Journal* et *Druggist's Circular*.

(2) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, d'après *Chem. Centralbl.*

(3) *Proceedings of the Royal Irish Academy* et *Journal of the chemical Society*, 1877.

une coloration bleue apparaîtra, soit immédiatement, soit au bout de quelques instants. Cette coloration disparaît à l'air, à cause de l'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique ; elle se montre de nouveau quand on concentre le liquide. Cette coloration bleue se produit également avec les alcools méthylique, propylique, butylique et amylique, avec l'éther et l'aldéhyde. On peut par ce réactif déceler la présence de l'alcool dans le chloroforme ou dans l'hydrate de chloral. La réaction est tellement sensible qu'elle permet de reconnaître, avec une seule goutte de liquide, la présence de l'alcool dans un mélange d'une partie d'alcool et de mille parties d'eau. C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Recherches sur la picrotoxine; par MM. Paternò et Oglialoro (1). — La picrotoxine est une substance dont la fonction chimique est complétement inconnue. Sa composition est représentée par diverses formules, mais la plus probable paraît être celle de M. Barth, $C^{24}H^{14}O^{10}$, parce qu'elle a été confirmée par un dérivé bibromé $C^{24}H^{12}Br^2O^{10}$ et par un dérivé nitré $C^{24}H^{13}(AzO^4)O^{10}$. Cependant les auteurs n'ont pas cru devoir accepter ces résultats sans les soumettre à un contrôle sévère.

La picrotoxine sur laquelle ils ont opéré avait été fournie par M. Kahlbaum, de Berlin. Elle cristallisait dans l'eau bouillante en longs prismes parfaitement transparents et incolores et ils ont constaté que le point de fusion avait lieu à 199-200° avec décomposition. Plusieurs analyses élémentaires ont donné des résultats identiques qui s'accordent avec la formule $C^{18}H^{10}O^8$ et non avec celle de M. Barth, $C^{24}H^{14}O^{10}$. D'après ces résultats, la picrotoxine serait un isomère de l'acide vératrique.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1876.

Sans vouloir affirmer que telle est la nature chimique de la picrotoxine, il existe un certain rapport dans la constitution de ces substances.

On a fait agir le brome sur la picrotoxine et l'on a obtenu, comme M. Barth, un composé peu stable sous la forme d'une masse cristalline molle contenant 21,39 p. 100 de brome, tandis que la formule du dérivé de M. Barth en exige 40 p. 100. On ne peut, du reste, avoir aucune confiance dans la pureté de ce produit. En effet, en le faisant bouillir dans l'alcool et laissant refroidir la liqueur, on obtient de très-beaux cristaux qui ne sont pas composés de picrotoxine.

L'acide chlorhydrique gazeux donne avec une solution éthérée de picrotoxine de petits cristaux durs, bien définis, presque insolubles dans les dissolvants ordinaires et fusibles sans décomposition à une température supérieure à 310°. Cette substance purifiée avec soin a une composition qui répond à la formule $C^{54}H^{28}O^{14}=3(C^{18}H^{10}O^{8})-H^{2}O$. Ce serait un produit de condensation de la picrotoxine. Le chlorure d'acétyle et d'autres substances donnent naissance à un composé identique que les auteurs désignent sous le nom de *picrotoxyde*.

MM. Paternò et Oglialoro se proposent de poursuivre cette étude. POGGIALE.

Action des divers oxydes métalliques sur l'acide monochloracétique; par M. G. SCHREIBER (1). — Les hydrates de potasse et de soude exercent sur l'acide monochloracétique l'action qu'ils effectuent en général sur les corps chlorés : il y a oxydation du composé organique par l'oxygène de l'oxyde, formation d'acide glycolique, et le chlore passe à l'état de chlorure de potassium

$$\underset{\text{Acide monochloracétique.}}{C^{4}H^{3}ClO^{4}} + KHO^{2} = \underset{\text{Acide glycolique.}}{C^{4}H^{4}O^{6}} + KC..$$

M. Heintz voulant produire la même réaction au moyen de l'hydrate de chaux, a vu que, dans ces circonstances, c'est

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIII, p. 436.

de l'acide diglycolique et non de l'acide glycolique qui prend naissance (1).

$$2C^4H^3ClO^4 + 2KHO^2 = C^8H^6O^{10} + 2KCl + H^2O^2.$$

Acide diglycolique.

M. Schreiber considérant cette différence d'action entre les oxydes alcalins et alcalino-terreux, a entrepris de rechercher l'action exercée par les divers oxydes métalliques sur l'acide monochloracétique. Il a opéré généralement en maintenant en ébullition pendant un temps plus ou moins long dans un appareil à reflux, une solution aqueuse d'acide chloracétique additionnée d'une quantité exactement équivalente de l'oxyde expérimenté.

La lithine a donné du diglycolate de lithium $C^8H^4Li^2O^{10} + 5H^2O^2$ avec des traces de glycolate. La magnésie forme quatre fois plus de glycolate que de diglycolate; son action serait donc, chose inattendue, plus analogue à celle de la potasse qu'à celle de la chaux. La baryte donne exclusivement du diglycolate de baryte $C^8H^4Ba^2O^{10} + H^2O^2$, si l'alcali est employé en excès dès le commencement de l'opération; dans le cas contraire, il se forme un peu de glycolate. La strontiane agit comme la baryte; le diglycolate de strontiane cristallise avec quatre molécules d'eau. Les diglycolates de baryte et de strontiane sont fort peu solubles. L'alumine, l'hydrate de protoxyde d'étain, l'oxyde de zinc et l'oxyde d'argent donnent exclusivement des glycolates et pas de diglycolate. L'oxyde de plomb hydraté produit un mélange de deux sortes de sels. Quant à l'oxyde de mercure, il exerce une action particulière, il oxyde les produits de la réaction en formant de l'acide oxalique.

Le sulfhydrate de chaux obtenu en saturant un lait de chaux par un courant de gaz sulfhydrique agit sur l'acide chloracétique d'une manière intéressante : de même que l'oxyde de cal-

(1) L'acide diglycolique résulte de la combinaison de deux molécules d'acide glycolique, une molécule d'eau étant mise en liberté : l'acide glycolique, qui est à la fois acide monobasique et alcool monoatomique, se combine à lui-même par ses atomicités alcooliques pour donner un composé analogue sous ce rapport à l'éther ordinaire, mais accumulant en même temps les deux fonctions d'acide monobasique qui subsistent dans ses générateurs, devenant par conséquent acide bibasique. E. J.

cium donne de l'acide diglycolique, de même le sulfure de calcium donne de l'acide diglycolique sulfuré, corps identique à celui qui a été décrit antérieurement sous le nom d'acide sulfacétique par M. Schulze. Cette réaction constitue une bonne préparation de ce composé : on sature par de la craie la solution aqueuse d'acide chloracétique, on ajoute un grand excès de sulfhydrate de chaux et l'on maintient pendant huit heures à l'ébullition en présence d'un courant lent de gaz sulfhydrique ; après refroidissement on décompose l'excès de sulfure par l'acide carbonique, on filtre, on évapore à sec, on enlève le chlorure de calcium par des lavages à l'alcool et l'on purifie par cristallisation dans l'eau le thiodiglycolate de chaux, sel anhydre constituant le résidu obtenu.

Sur le cyanhydrate trichloralique; par M. C. O. Cech (1). — D'après M. Wallach (2), si l'on mélange en proportions équivalentes une solution concentrée de cyanure de potassium à une autre également concentrée d'hydrate de chloral, les deux corps réagissent et il se forme de l'acide cyanhydrique, du chlorure de potassium ainsi que de l'acide dichloracétique. Si l'on ajoute au contraire peu de cyanure de potassium à la solution de chloral, la réaction n'est pas très-marquée tout d'abord, mais après quelque temps il se dépose des lamelles cristallines ; quand à partir de ce moment on ajoute de l'eau, il se sépare un abondant précipité formé d'aiguilles microscopiques insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine et l'éther. Ce dernier véhicule donne le composé en question sous forme de prismes fusibles à 123°, partiellement sublimables, indécomposables par l'eau, décomposables par l'alcool chaud. La chaleur décompose la combinaison obtenue en formant du chloral et du chloralide. D'après l'auteur, ce corps serait une combinaison d'une molécule d'acide cyanhydrique avec trois molécules de chloral et aurait pour formule $C^{14}H^{4}Cl^{9}AzO^{6}$ ou $C^{2}AzH(C^{4}HCl^{3}O^{2})^{3}$. Sous l'influence de l'aniline, le cyanhydrate trichloralique se dédouble en acide cyanhydrique et en chloral,

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1020.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 295.

puis ces deux derniers réagissent sur l'aniline en donnant les produits ordinaires de ces réactions.

M. Wallach, en ajoutant de l'hydrate de chloral à du cyanure de potassium placé sous une couche de benzine, avait obtenu précédemment un composé auquel il attribuait la composition $C^{14}H^{5}Cl^{6}AzO^{4}$; ce corps est identique au cyanhydrate trichloralique. D'ailleurs les analyses de M. Wallach s'accordent mieux avec la formule donnée par M. Cech qu'avec l'autre.

Sur l'acide hydurilique; par MM. J. Murdoch et O. Dœbner (1). — M. Schlieper (2), en oxydant l'acide urique par l'acide nitrique dilué, a obtenu en même temps que de l'alloxane un produit qu'il a désigné sous le nom d'acide hydurilique. Plus tard M. Baeyer a étudié cet acide et a obtenu son sel ammoniacal en chauffant l'acide dialurique avec de la glycérine. D'après MM. Murdoch et Dœbner, on peut le préparer plus facilement encore au moyen de l'alloxane et surtout de l'alloxantine. On opère de la manière suivante :

Après avoir desséché à l'air l'alloxantine, on la chauffe à 170° pendant trois ou quatre heures dans des tubes scellés. A l'ouverture des tubes, des gaz s'échappent en abondance, c'est un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : le contenu des tubes est un mélange d'hydurilate d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque

$$\underset{\text{Alloxantine.}}{2(C^{16}H^{4}Az^{4}O^{14} + 3H^{2}O^{2})} = \underset{\text{Acide hydurilique.}}{C^{16}H^{6}Az^{4}O^{12}} + 4AzH^{3} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^{4}H^{2}O^{8}} + 2C^{2}O^{2} + 4C^{2}O^{4}.$$

On dissout le mélange dans l'eau, on rend acide par de l'acide chlorhydrique et l'on concentre la liqueur en laissant cristalliser de temps en temps. Les premières cristallisations contiennent surtout l'acide hydulirique plus ou moins mélangé de son sel ammoniacal. On obtiendrait ainsi un rendement de 40 p. 100 du poids indiqué par la théorie.

L'alloxantine chauffée à l'air libre à 170° donne exclusivement de l'acide hydurilique, l'acide oxalique se trouvant chassé ou décomposé.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1102.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 1.

Chauffée à la même température en présence d'un excès d'eau, l'alloxantine ne donne pas d'acide hydurilique, celui-ci étant décomposé par l'eau à cette température.

Les cristaux d'alloxane renfermant de l'eau de cristallisation, donnent de l'acide hydurilique quand on les chauffe à 170° en vase clos; l'alloxane sèche n'en donne pas. La décomposition de l'alloxane étant plus compliquée que celle de l'alloxantine, le rendement est plus faible. Il est probable que l'alloxane se dédouble d'abord en acide carbonique, acide parabanique et alloxantine, et que les produits de dédoublement de celle-ci sont accompagnés de ceux de l'acide parabanique.

Sur les alcaloïdes de l'agaricus muscarius; par M. E. Harnack (1) — **Synthèse de la muscarine**; par MM. O. Schmiedeberg et E. Harnack (2). — En 1870, MM. O. Schmiedeberg et R. Koppe ont découvert dans l'*Agaricus muscarius* L. un alcaloïde particulier qu'ils ont nommé *muscarine* (3). Ils opéraient de la manière suivante. Le suc exprimé de l'agaric étant évaporé en consistance sirupeuse et repris par l'alcool, on dissout dans l'eau l'extrait alcoolique, on le précipite par l'acétate de plomb et l'ammoniaque, on évapore en consistance sirupeuse la liqueur filtrée après l'avoir mélangée d'oxyde de plomb, on reprend par l'alcool absolu, on filtre la liqueur, on l'évapore et l'on dissout dans l'eau le résidu qui est un mélange d'alcalis et d'acétates; après avoir ajouté un excès d'acide sulfurique et agité avec de l'éther pour enlever l'acide acétique, on reprend la liqueur aqueuse, on la débarrasse d'acide sulfurique en excès en ajoutant de l'hydrate de baryte jusqu'à réaction faiblement acide, et enfin on y précipite la muscarine au moyen de l'iodure double de potassium et de mercure, ou de l'iodure de potassium et de bismuth. Avec le premier précipitant, on extrait l'alcali du précipité en dissolvant celui-ci dans l'acide sulfurique dilué, ajoutant de l'eau de baryte, puis faisant passer dans la masse de l'hydrogène sulfuré qui précipite le

(1) *Chemisches centralblatt*, t. VII, p. 560.
(2) *Chemisches centralblatt*, t. VII, p. 554.
(3) *Vierteljahresschrift pr. Pharm*, t. XIX, p. 276.

mercure; à la liqueur filtrée on ajoute alors du sulfate d'argent qui précipite l'acide iodhydrique; après nouvelle filtration, on a une solution de muscarine qui ne renferme qu'un peu de sel d'argent en excès, et qu'il est facile de purifier.

La muscarine ainsi préparée cristallise en lamelles quand on la dessèche sur l'acide sulfurique. A l'air elle redevient sirupeuse en absorbant la vapeur d'eau. Soluble dans l'eau et l'alcool, elle possède une forte réaction alcaline. Sans saveur, elle est inodore à froid mais répand à 100° une odeur qui rappelle celle du tabac; elle n'est pas sublimable. Elle possède des propriétés réductrices et précipite les réactifs ordinaires des alcalis. Son action physiologique a été étudiée par M. J. Prevost, de Genève. (Voir ce recueil, t. XX, p. 385.)

M. Harnack a observé, conformément aux remarques antérieures de M. Schmiedeberg, que la muscarine est accompagnée dans l'*Agaricus muscarius* d'un autre alcaloïde qu'il a isolé et désigné sous le nom d'*amanitine*, lui conservant la désignation sous laquelle Letellier, Apaiger et Wiggers ont étudié autrefois le principe actif de l'agaric. Il le prépare en transformant en chlorhydrate la muscarine brute sirupeuse et faisant cristalliser. Quand on exprime entre des doubles de papier buvard les chlorhydrates cristallisés obtenus, le chlorhydrate de muscarine, très-déliquescent, absorbe l'humidité et se transforme en sirop qui pénètre dans le papier, tandis que le chlorhydrate d'amanitine reste solide. On reprend par l'eau ce dernier et on le purifie par des cristallisations répétées. En lavant le papier, on recueille le chlorhydrate de muscarine. Transformant les deux alcalis en chloraurates, on peut alors les purifier complétement par cristallisation, le sel de muscarine étant beaucoup plus soluble que celui d'amanitine.

Le chloraurate d'amanitine a pour composition $C^{10}H^{14}AzO^{2}HCl$, $AuCl^{3}$; l'amanitine serait donc isomère ou identique avec la névrine $C^{10}H^{14}AzO^{2}$ (1). L'auteur considère l'amanitine et la névrine comme pouvant être identiques à cause de l'identité de leurs produits de décomposition par la chaleur; toutefois,

(1) On désigne plus généralement sous le nom de névrine l'hydrate d'oxyde de l'ammonium composé correspondant à cette formule.

oxydée par l'acide chromique, la névrine donne, dit-on, de l'oxynévrine ou bétaïne tandis que l'amanitine donne de la muscarine. L'amanitine est dépourvue d'activité physiologique marquée.

La muscarine se purifie facilement par cristallisation de son chloraurate $C^{10}H^{14}AzO^{4}Cl$, $AuCl^{3}$. Isolée, elle constitue des cristaux mal définis, elle est très-déliquescente et forme avec l'acide carbonique un carbonate à propriétés alcalines. Les sels qu'elle forme avec les acides sont eux-mêmes déliquescents. Sa composition, $C^{10}H^{13}AzO^{4}$, diffère de celle de l'oxynévrine par H^{2} en plus. L'auteur pensant que les analyses ont pu élever le nombre des équivalents d'hydrogène de cette formule, ne trouve pas superflu de discuter l'identité possible de la composition de la muscarine et de celle de l'oxynévrine : toutefois la muscarine est toxique et possède une réaction alcaline énergique, tandis que l'oxynévrine est inoffensive et sans action sur le tournesol, de telle sorte que les deux corps, alors même qu'ils auraient la même composition, ne peuvent être identiques.

La muscarine ne tue pas les mouches sur lesquelles le suc d'agaric exerce une action énergique, il est donc probable que pendant la dessiccation ou les traitements, les principes du champignon se trouvent modifiés ; d'ailleurs l'agaric sec n'agit pas sur les mêmes animaux.

En traitant la muscarine brute par l'acide iodhydrique et et enlevant l'iode du produit au moyen du carbonate d'argent, M. Harnack a obtenu un troisième corps, physiologiquement inactif, se comportant comme un alcali et formant avec le chlorure d'or le chloraurate $C^{12}H^{14}AzO^{6}Cl$, $AuCl^{3}$.

Les résultats précédents ont conduit MM. Schmiedeberg et Hornack à reprendre en commun l'étude de ces alcalis.

Ils ont d'abord cherché à établir plus nettement quelles relations existent entre la muscarine et l'oxynévrine.

Toutes deux décomposées par la chaleur donnent de la triméthylamine. L'oxynévrine se forme, a-t-on dit, par oxydation de la névrine, mais on pouvait se demander s'il n'existe pas plusieurs névrines, d'autant plus que pendant longtemps on a considéré la choline, la névrine et la sincaline comme des substances différentes. Or les auteurs ont réussi à oxyder les

diverses névrines naturelles ou synthétiques et dans tous les cas ils ont obtenu de la muscarine, identique à la muscarine de l'agaric.

Cette oxydation n'a pu être réalisée ni par le permanganate de potasse ni par l'acide chromique. Elle s'effectue facilement au moyen de l'acide nitrique concentré. On dessèche le chlorhydrate de névrine et on le chauffe doucement au bain-marie avec de l'acide nitrique; quand la réaction est devenue moins active, on ajoute une nouvelle quantité d'acide et l'on chauffe à feu nu. Le produit étant refroidi, on le dissout dans l'alcool et l'on précipite par le chlorure de platine : le chloroplatinate de muscarine formé est peu soluble et facile à purifier par cristallisation dans l'eau. On réserve l'eau mère chargée de chlorure de platine et de chlorhydrate de névrine non attaqué pour une nouvelle oxydation. En présence de l'eau la réaction est modifiée et des produits secondaires nombreux prennent naissance.

Le chloroplatinate de muscarine a pour composition $C^{10}H^{14}AzO^{4}Cl, PtCl^{2} + H^{2}O^{2}$. Ce sel, décomposé par le chlorure de potassium, fournit le chlorhydrate de muscarine $C^{10}H^{13}AzO^{4}$, HCl; ce dernier, mis en solution dans l'alcool, cristallise facilement quand on ajoute du chloroforme à la liqueur; il est déliquescent. Traité par l'oxyde d'argent humide, le chlorhydrate de muscarine donne de l'hydrate d'oxyde de muscarine $C^{10}H^{14}AzO^{4}.O.HO$, matière très-alcaline, déliquescente, analogue aux hydrates d'oxydes d'ammonium.

Quelle que soit la névrine que l'on oxyde, on n'obtient toujours qu'une seule muscarine $C^{10}H^{13}AzO^{4}$, toujours identique à elle-même, toujours toxique. Elle diffère nettement de la bétaïne ou oxynévrine et celle-ci renferme deux équivalents d'hydrogène en moins. Il y a plus, les auteurs ont comparé entre elles les névrines de diverses origines et ont établi leur identité. Enfin l'amanitine de M. Harnack que nous avons citée plus haut n'est elle-même autre chose que de la névrine.

Dans le but de comparer leur action physiologique à celle de la muscarine, les auteurs ont préparé l'isoamyltriméthylammonium et le valyltriméthylammonium. Ces deux bases sont éminemment toxiques et leur action, comme la muscarine, est combattue par l'atropine; elles donnent d'ailleurs nais-

sance à des accidents semblables à ceux causés par la muscarine. E. JUNGFLEISCH.

Rapport sur les médicaments nouveaux fait à la Société de pharmacie de Paris par une commission composée de MM. BAUDRIMONT, GOBLEY, MARAIS, SCHAEUFFÈLE *et* A. PETIT, *rapporteur* (1).

(Suite et fin) (2).

Papier moutarde.

La préparation des sinapismes en feuilles exige deux conditions pour réussir : 1° emploi d'une farine de moutarde privée de toute matière grasse ; 2° application d'un liquide agglutinant qui ne contienne ni eau, ni alcool, ni résine, ni matière grasse ou emplastique.

La poudre de moutarde est séparée de la matière grasse qu'elle renferme par un lavage exécuté à l'aide de sulfure de carbone ou d'huile de pétrole. Le liquide agglutinant consiste dans une dissolution de 4 à 5 p. 100 de caoutchouc, dans un mélange de sulfure de carbone et d'essence de pétrole.

On étend au moyen d'un appareil construit d'après le système du sparadrapier une couche uniforme du liquide visqueux. A mesure que la feuille recouverte de vernis s'avance hors du sparadrapier, on agite au-dessus d'elle un tamis contenant de la poudre de moutarde qui, retenue par la viscosité du liquide, se trouve fixée sur le papier après la vaporisation des liquides volatils par la chaleur d'une étuve. Il est bien entendu qu'il est nécessaire de combiner avec une certaine précision les mouvements du tamis et la progression de la feuille de papier.

On découpe ensuite la feuille en morceaux de la grandeur que l'on désire.

Narcéine.

$C^{46}H^{29}AzO^{18} = 463$ ou $(C^{23}H^{29}AzO^{9})$.

Pour obtenir la narcéine on ajoute de l'ammoniaque aux eaux

(1) Adopté par la Société de pharmacie dans sa séance du 7 mars dernier.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XI, p. 142.

mères incristallisables qui proviennent de la préparation de la morphine et de la codéine par le procédé Grégory; il se produit un précipité composé de narcotine, de thébaïne et d'une matière résineuse; la liqueur filtrée est additionnée d'une solution d'acétate de plomb qui forme un précipité. On filtre de nouveau; on enlève par l'acide sulfurique l'excès de plomb resté dans la solution, on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque et l'on évapore à une douce chaleur jusqu'à ce qu'il se produise une pellicule à sa surface. Par le refroidissement il se forme un dépôt cristallin qui augmente encore par le repos. Cette masse est ensuite jetée sur une toile, on la lave d'abord à l'eau froide puis on la fait bouillir avec une assez grande quantité d'eau; par le refroidissement il se dépose des cristaux soyeux de narcéine. On la purifie en la traitant par le charbon animal et en la laissant cristalliser une dernière fois dans l'eau. En la traitant enfin par l'éther, on sépare la méconine qu'elle pourrait contenir.

La narcéine se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques déliées; elle est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool; elle est plus soluble dans l'eau bouillante, très-facilement soluble dans l'alcool bouillant; elle est presque totalement insoluble dans l'éther sulfurique pur. Elle entre en fusion à 145°. La narcéine ne réduit pas l'acide iodique et n'est pas colorée en bleu par la solution des sels ferriques. Une solution d'iode à 2 p. 1,000 donne avec la narcéine une belle couleur bleue.

Sirop de narcéine.

Eau contenant par litre 6 grammes de HCl à 1,16 de densité	100 grammes.
Narcéine	1 gramme.
Eau	250 grammes.
Sucre blanc concassé	650 —

Dissolvez à chaud la narcéine dans l'eau acidulée, ajoutez les 250 grammes d'eau et le sucre et faites, par simple solution, un sirop qui contiendra 10 centigrammes de narcéine pour 100 grammes, 2 centigrammes par cuillerée à bouche de

20 grammes, et 5 milligrammes par cuillerée à café de 5 grammes.

Pancréatine.

Pancréas.	1 partie.
Eau.	2 parties.

Les pancréas, débarrassés des parties étrangères qui les accompagnent, sont délayés dans l'eau légèrement chloroformée pour empêcher l'altération. Après quelque temps de contact on jette sur des filtres, le résidu est exprimé et le liquide filtré est mélangé au précédent. On évapore rapidement dans un courant d'air et dans des vases à large surface à une température ne dépassant pas 45°.

0gr,10 de pancréatine ajoutés à 5 grammes de fibrine, 25 grammes d'eau et chauffés douze heures à 50° amènent une dissolution et une transformation complètes. La liqueur filtrée doit être à peine troublée par addition d'acide nitrique.

0gr,10 de pancréatine ajoutés à 100 grammes d'empois contenant 5 grammes d'amidon donnent un liquide filtrant très-facilement et décolorant quatre fois son volume de liqueur de Fehling.

PHOSPHORE

Phosphure de zinc.

$PhZn^3 = 128,5$ ou (Ph^2Zn^3).

On introduit dans une cornue de grès tubulée des fragments de zinc distillé et pur qui occupent le quart environ de sa capacité; on place la cornue dans un fourneau ordinaire et l'on fait arriver par son col un courant d'acide carbonique sec. Sur la tubulure on pose un couvercle de creuset fermant incomplétement son orifice et permettant à l'acide carbonique qui traverse la cornue de se dégager.

On chauffe la cornue et dès que le zinc est en ébullition on projette successivement par la tubulure dont on soulève le

couvercle des petits fragments de phosphore préalablement séchés. Il importe de poser le couvercle immédiatement après la projection afin d'éviter toute perte de phosphore.

De temps en temps il est nécessaire de briser, à l'aide d'un petit ringard, la croûte de phosphure de zinc formée, afin de soumettre une nouvelle couche de métal à l'action du phosphore. On termine l'opération en donnant à la cornue un fort coup de feu. Cette précaution est indispensable pour séparer le plus possible le phosphure de zinc du culot métallique de zinc presque pur qui se réunit au fond de la cornue. De plus il faut réduire le phosphure en poudre très-fine et conserver pour une autre opération les fragments de zinc qui résisteraient tant soit peu au pilon ; d'ailleurs le phosphure de zinc se pulvérise d'autant mieux qu'il se rapproche davantage de la formule $PhZn^3$. Dans cet état il ressemble au fer réduit par l'hydrogène, et c'est seulement ainsi que les pharmaciens doivent l'employer. Il est complétement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le phosphure de zinc cristallise en prismes droits à base rhombe, doués de l'éclat métallique ; sa densité est de 4,72. Il est très-friable ; la poudre est de couleur ardoisée : à l'air il se conserve sans altération. Traité par les acides chlorhydrique, sulfurique et tartrique dilués, il se décompose et donne lieu à des sels zinciques ainsi qu'à un dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3.

Le phosphure de zinc s'administre sous la forme de pilules contenant 8 milligrammes de ce composé, lesquels représentent 1 milligramme de phosphore actif.

Picrotoxine.

$C^{10}H^6O^4 = 98$ ou $(C^5H^6O^2)$.

Pour l'obtenir on épuise par l'alcool bouillant et à deux reprises différentes la coque du Levant pulvérisée. On soumet les liqueurs à la distillation pour en retirer l'alcool, puis on fait bouillir le résidu avec de l'eau. On ajoute à la solution bouillante un peu d'acétate de plomb pour entraîner la matière colorante; après filtration rapide on sépare l'excès de plomb des

liqueurs par l'hydrogène sulfuré; on filtre de nouveau à chaud, et l'on évapore le liquide qui abandonne alors la majeure partie de la picrotoxine qu'il contient. On la purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Cette substance, qui n'est pas un alcaloïde, se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques blanches, sans odeur, d'une saveur amère insupportable. Elle se dissout dans 150 parties d'eau froide, dans 25 parties d'eau bouillante, dans 3 parties d'alcool fort et dans 2 1/2 parties d'éther.

L'acide sulfurique la colore en rouge safrané. Elle ne dégage pas d'ammoniaque lorsqu'on la chauffe à sec avec des alcalis fixes, et elle ne laisse aucun résidu fixe à l'incinération.

Extrait alcoolique de podophyllum peltatum (renonculacées), improprement appelé podophylline.

Le Podophyllum peltatum, feuilles et tiges, s'emploie en poudre à la dose de 25 à 60 centigrammes.

Au moyen de l'alcool à 90 degrés on en retire une matière résinoïde d'un jaune verdâtre à laquelle on a donné le nom impropre de podophylline. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on précipite la solution alcoolique par l'eau.

La dose à laquelle on l'emploie est de 2 à 6 centigrammes, rarement plus.

Polygala.

Sirop de Polygala.

Racine de Polygala.	50	grammes.
Eau bouillante.	350	—
Sucre.	650	—

Faites infuser six heures, passez avec expression, filtrez, ajoutez eau q. s. pour faire 350 grammes de liquide et faites dissoudre le sucre au bain-marie couvert.

Teinture de Polygala.

Racine de polygala.	100 grammes.
Alcool à 60°..	500 —

Concassez la racine de Polygala, ajoutez l'alcool, faites macérer pendant dix jours en agitant de temps en temps, passez avec expression et filtrez.

POTASSIUM.

Sirop de bromure de potassium.

Bromure de potassium.	50 grammes.
Eau distillée.	50 —
Sirop simple.	900 —

Faites dissoudre à une douce chaleur le bromure de potassium dans l'eau distillée et mêlez au sirop simple.

Chaque cuillerée à bouche de 20 grammes contient 1 gramme de bromure de potassium.

En remplaçant le sirop simple par le sirop d'écorces d'oranges amères, on a le *sirop de bromure de potassium à l'écorce d'oranges amères.*

Solution officinale de silicate de potasse ou silicate de potasse chirurgical.

Carbonate de potasse purifié marquant 78° alcalimétriques.	36 grammes.
Sable de Fontainebleau blanc, fin et sec..	63 —

On mélange et l'on chauffe au rouge blanc dans un four à réverbère de forme elliptique pendant quatre heures. Le verre est transparent, très-homogène, incolore ou offrant une teinte légèrement ambrée.

Pour préparer la solution officinale de ce sel, il faut introduire les fragments de verre grossièrement broyés avec la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une dissolution marquant 33 à 35° Baumé, dans un digesteur en fer à très-haute pression.

Il importe de se servir d'eau aussi pure que possible et de la débarrasser avec soin des sels calcaires donnant naissance à du silicate de chaux insoluble qui, par sa présence, rend les solutions de silicate de potasse plus ou moins troubles et opalescentes.

Dans ces conditions le silicate de potasse se dissout entièrement.

La solution de silicate de potasse doit marquer, comme nous l'avons dit, de 33 à 35° à l'aréomètre de Baumé ou 1,215 au densimètre.

Potion de Todd.

Eau-de-vie vieille.	60 grammes.
Sirop de sucre.	40 —
Eau distillée.	90 —
Teinture de cannelle.	10 —

On remplace quelquefois l'eau-de-vie par du rhum.

Vin de Quassia.

Vin de Lunel.	1,000 grammes.
Copeaux de Quassia.	30 —

Faites macérer 10 jours en agitant de temps en temps et filtrez.

QUININE

Ferrocyanhydrate de quinine.

$C^{40}H^{24}AZ^{2}O^{4}(Cy^{3}H^{2}Fe)^{2}, 4HO = 288$ ou $(C^{20}H^{24}AZ^{2}O^{2})^{2}(FeCy^{6})^{4}H^{4} + 4H^{2}O.$

Sulfate de quinine.	4 parties.
Ferrocyanure de potassium.	1 partie.

Agitez le sulfate de quinine dans un matras avec assez d'eau distillée pour en faire une bouillie claire; ajoutez-y le ferrocyanure de potassium en solution concentrée; portez la liqueur

à l'ébullition pendant quelques instants, et laissez refroidir : il se dépose du ferrocyanhydrate de quinine sous la forme d'une masse résinoïde. On décante ces eaux mères (qu'on pourra concentrer pour obtenir une nouvelle dose de sel de quinine), et l'on purifie le sel par un ou deux lavages à l'eau chaude.

On peut obtenir ce composé en petits cristaux en dissolvant à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant le produit amorphe, et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée.

Le ferrocyanhydrate de quinine est un sel jaune, amorphe ou en petites masses aiguillées, amer. Il est à peine soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Il s'effleurit à l'air. Ses solutions ne doivent pas précipiter par le chlorure de baryum. Calciné longtemps à l'air, il doit laisser un résidu d'oxyde de fer sans aucun sel de potasse soluble.

Bromhydrate basique de quinine.

$C^{40}H^{24}AZ^{2}O^{4}$, HBr, $2HO = 423$ ou ($C^{20}H^{24}AZ^{2}O^{2}$, $HBr + H^{2}O$).

	gr.
Sulfate basique de quinine.	10
Bromure de baryum sec.	3,40
Eau distillée.	100

Délayez le sulfate de quinine dans 80 grammes d'eau, portez à l'ébullition, ajoutez le bromure de baryum dissous dans 20 grammes d'eau, filtrez, évaporez et laissez cristalliser.

Le bromhydrate basique de quinine cristallise en aiguilles groupées en houppes blanches soyeuses.

Il est très-soluble dans l'eau bouillante, soluble dans environ 60 parties d'eau froide et ne doit pas précipiter par les sulfates solubles.

Un gramme de bromhydrate basique de quinine est entièrement précipité par $0^{gr},401$ d'azotate d'argent.

Bromhydrate neutre de quinine.

$C^{40}H^{24}AZ^{2}O^{4}2(HBr)$, $6HO = 540$ ou $C^{20}H^{24}AZ^{2}O^{2}$, $2HBr + 3H^{2}O$.

Sulfate basique de quinine.	10 grammes.
Acide sulfurique à 1/10.	$11^{cc},2$
Bromure de baryum sec.	$6^{gr},80$
Eau distillée.	75 grammes.

On dissout le sulfate de quinine dans 50 grammes d'eau contenant l'acide sulfurique, et le bromure de baryum dans 25 grammes d'eau. Les deux solutions sont mêlées, on fait bouillir quelques instants et l'on filtre.

La liqueur, évaporée à 35 grammes et refroidie, donne de beaux cristaux prismatiques très-solubles dans l'eau bouillante, solubles dans 7 parties d'eau froide, très-solubles dans l'alcool. Ce sel ne doit pas précipiter par les sulfates solubles.

1 gramme de bromhydrate neutre cristallisé est entièrement précipité par $0^{gr},629$ d'azotate d'argent.

Tannate de quinine.

$C^{40}H^{24}AZ^{2}O^{4}, (C^{54}H^{22}O^{34})^{2} = 1560$ ou $C^{20}H^{24}AZ^{2}O^{2}(C^{27}H^{22}O^{17})^{2}$.

Acétate de quinine en solution neutre. . . . . . Q. V.

Ajoutez : Solution d'acide gallotannique (tannin de la noix de Galle) privée de matières résineuses, q. s. pour redissoudre intégralement la masse blanche de tannate de quinine qui se forme tout d'abord.

Neutralisez exactement cette solution par le bicarbonate de soude qui précipite, au fur et à mesure que l'acidité de la liqueur diminue, tout le tannate de quinine. Recueillez le produit formé sur un filtre, faites égoutter les eaux mères, laissez sécher à l'air libre.

Après dessiccation, pulvérisez le résidu et traitez-le sur un filtre par un excès d'eau distillée pour le laver, puis faites sécher.

Le tannate de quinine est amorphe, pulvérulent et blanc. Préparé à l'aide du sulfate, il renferme toujours une certaine quantité d'acide sulfurique ; préparé par la méthode ci-dessus, il contient 20,6 p. 100 de quinine et correspond au sulfate de quinine ordinaire dans la proportion de 3,5 de tannate pour 1 de sulfate.

Savons d'alcaloïdes.

Ces composés étant à peu près insolubles dans l'eau, on les

obtient généralement par double décomposition. Pour cela on fait réagir une solution aqueuse de savon médicinal bien neutre, sur la solution concentrée et neutre du chlorhydrate de la base organique qu'on veut combiner aux acides gras du savon, jusqu'à ce que cette dernière cesse de se troubler au contact de l'eau savonneuse. On recueille le précipité, on le lave et on le sèche doucement à l'étuve.

Cette méthode est préférable à celle qui consiste à unir directement l'alcaloïde aux acides gras, parce que le produit qui résulte de ce dernier genre de préparation présente une composition moins constante.

Savons métalliques.

Les savons métalliques (oléomargarates) s'obtiennent par double décomposition. — On verse une solution aqueuse d'un sel métallique dans une solution aqueuse bien neutre de savon médicinal jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus. On recueille le précipité sur un linge et on l'exprime fortement.

Les sulfates solubles permettent d'obtenir un grand nombre de savons métalliques (oléomargarates de fer, de cuivre, de zinc, etc.). Pour le savon de mercure, il faut employer le protonitrate dissous dans un peu d'eau acidulée par l'acide nitrique ou l'acétate mercurique.

SODIUM

Bromure de sodium.

$NaBr. = 103.$

Lessive des savonniers (soude caustique) exempte de chlorure	Q. V.
Brome pur	Q. S.

Placez la liqueur alcaline dans un vase allongé, faites-y plonger un tube à entonnoir légèrement effilé et versez peu à peu dans celui-ci le brome à employer, en agitant souvent avec le tube lui-même pour bien mélanger les couches. Cessez l'ad-

dition du brome dès que le liquide conserve la couleur et l'odeur de ce métalloïde. Évaporez à sec le produit salin dans une capsule de porcelaine. Chauffez-le ensuite au rouge obscur dans un creuset, jusqu'à ce qu'il cesse de donner des bulles gazeuses d'oxygène. Laissez refroidir, et dissolvez dans l'eau distillée la masse saline que vous évaporerez ensuite à siccité ou jusqu'à cristallisation.

Le bromure de sodium est blanc, en trémies cubiques. Il est presque entièrement soluble dans son poids d'eau et soluble dans l'alcool. Sa solution ne doit pas précipiter par le chlorure de baryum, ni se colorer par une addition d'acide fort. Agitée avec quelques gouttes d'empois et d'acide nitrique légèrement nitreux, elle ne doit donner aucune coloration bleue ou violette.

1 gramme de bromure de sodium pur et sec est complétement précipité par 1^{gr},650 d'azotate d'argent.

Hypophosphite de soude.

NaO, PhO, 2HO =.88 ou (PhH^2O^2Na).

Hypophosphite de chaux	10	parties.
Carbonate de soude cristallisé	16	—

Dissolvez séparément les deux sels dans un peu d'eau tiède, et mélangez leurs solutions en vous assurant par les réactifs qu'elles ne sont en excès ni l'une ni l'autre (1). Filtrez pour séparer le carbonate de chaux insoluble. Lavez le précipité pour lui enlever l'hypophosphite qu'il retient et concentrez les eaux de lavage et les liqueurs au bain-marie, à une température de 60° pour éviter les détonations. Le résidu sec devra être conservé en vase clos.

L'hypophosphite de soude est un sel blanc, amorphe ou cristallin, déliquescent, complétement soluble dans l'eau (2 parties) et dans l'alcool à 90° (15 parties). Il possède les caractères des hypophosphites et des sels de soude; il ne doit pas faire effervescence avec les acides ni précipiter par le chlorure de baryum ou par les sulfates. L'acide oxalique ne le trouble pas.

---

(1) Elles ne doivent pas précipiter par l'oxalate d'ammoniaque, ni faire effervescence par l'acide chlorhydrique.

Sirop d'hypophosphite de soude.

Hypophosphite de soude.	5	grammes.
Sirop simple.	445	—
Sirop de fleurs d'oranger.	50	—

F. S. A. un sirop par simple solution qui contiendra par chaque cuillerée à bouche de 20 grammes 0gr,20 d'hypophosphite de soude.

Iodure de sodium.

NaI = 150.

Se prépare comme l'iodure de potassium en remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de soude. (Voir Codex, p. 190.) Sel est blanc, déliquescent, cristallisé en cubes NaI, 2HO, très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. L'air le décompose en mettant de l'iode en liberté.

1 gramme d'iodure de sodium sec et pur est entièrement décomposé par 1gr,13 d'azotate d'argent.

Lactate de soude.

$NaO, C^6H^5O^5 = 112$ ou $(C^3H^5O^3Na)$.

Acide lactique.	Q. V.
Bicarbonate de soude.	Q. S.

Étendez l'acide de 3 parties d'eau distillée, saturez à l'ébullition par le bicarbonate de soude, puis évaporez et coulez en plaques.

Ce sel est très-déliquescent. Les liqueurs évaporées en consistance sirupeuse laissent déposer des cristaux prismatiques aplatis et des aiguilles groupées en étoiles.

Sulfite neutre de soude.

$NaO, SO^2, 7HO = 126$ ou $SO^3Na^2, 7(H^2O)$.

Préparez une solution concentrée de carbonate de soude cristallisé et pur (1 partie de sel pour 2 parties d'eau) ; partagez-la ensuite en deux parties égales et saturez l'une d'elles de gaz acide

sulfureux jusqu'à refus. Mélez-y alors l'autre partie; faites bouillir pour chasser l'excès de gaz: vous obtiendrez ainsi un sulfite bien neutre que vous abandonnerez à la cristallisation. Il faudra conserver les cristaux à l'abri de l'air.

Ce sel est en prismes rhomboïdaux obliques renfermant 7 équivalents d'eau. Il est très-soluble dans l'eau son maximum de solubilité est à 33°; au delà de cette température, il laisse déposer des cristaux de sulfite neutre anhydre. Sa solution légèrement alcaline s'oxyde lentement à l'air.

100 centimètres cubes d'une solution contenant par litre 1gr,26 de sulfite neutre de soude pur additionnés d'empois d'amidon absorbent 10 centimètres cubes de solution iodée à 12gr,7 par litre avant de donner une coloration bleue persistante.

Sulfovinate de soude.

$C^4H^5O, NaO, S^2O^6, 2HO = 166$ ou $(C^2H^5NaSO^4, H^2O)$.

On commence par préparer l'acide sulfovinique en versant peu à peu avec beaucoup de précaution et en agitant sans cesse avec une tige de verre 1,000 grammes d'acide sulfurique à 60° dans 1,000 grammes d'alcool rectifié à 96°. On laisse quelques heures en contact, puis on étend le mélange avec 4 litres d'eau distillée. On sature par du carbonate de baryte pur.

Quand la saturation est complète, on laisse déposer le sulfate de baryte et l'on filtre.

La solution du sulfovinate de baryte est décomposée par une solution de carbonate de soude pur jusqu'à cessation de précipité. Le liquide évaporé au bain-marie est abandonné à la cristallisation. On purifie les cristaux s'il est nécessaire en les faisant dissoudre et cristalliser de nouveau. Ils doivent être renfermés dans des flacons fermant bien. Ces proportions fournissent environ 1,000 grammes de sulfovinate de soude.

Le sulfovinate de soude cristallise en tables hexagonales; il est un peu onctueux au toucher, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé dans une capsule, il laisse dégager à 120° l'alcool qu'il retient en combinaison. Il est à peu près dépourvu d'amertume.

Le sulfovinate de soude ne doit pas contenir d'acide sulfu-

rique ni présenter de saveur acide. Il ne doit pas précipiter par le chlorure de baryum et surtout par les sulfates solubles.

S'il possède l'une ou l'autre de ces propriétés, ce serait une preuve qu'il a été mal préparé ou qu'une partie de l'acide sulfovinique a été décomposée. Dans ce cas il devrait être rejeté.

TABLE DES MÉDICAMENTS

NOUVEAUX

UNION SCIENTIFIQUE DES PHARMACIENS DE FRANCE.

Séance du 6 avril 1877.

La séance est ouverte à une heure et demie.

Conformément au règlement de l'Union, M. Marais, président de la Société de pharmacie, invite l'assemblée à nommer son président et deux vice-présidents.

M. Bussy, directeur honoraire de l'École de pharmacie, membre de l'Institut et fondateur de l'Union, est nommé président par acclamation.

Les deux vice-présidents, élus à l'unanimité, sont :

MM. Planchon (Jules-Émile), directeur de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, correspondant de l'Institut, et Durozier, président de la Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine.

Le secrétaire général, le secrétaire annuel, le trésorier et l'archiviste de la Société de pharmacie de Paris remplissent les mêmes fonctions auprès de l'Union et complètent le bureau.

M. Bussy prend place au fauteuil et prononce l'allocution suivante :

« Messieurs, je vous remercie de l'honneur que vous me faites en m'appelant à présider la première séance de l'Union scientifique des pharmaciens de France.

« Je tiens surtout à vous remercier, au nom de la Société de pharmacie de Paris, de l'accueil que vous avez fait à sa proposition de réunir dans une même association toutes les volontés actives qui désirent concourir, par la science, au perfectionnement de la pharmacie.

« Espérons que cette bonne pensée de l'union par le travail et

la science, portera ses fruits pour l'honneur de la pharmacie comme pour la satisfaction personnelle des membres de l'Union.

« Ils trouveront dans la nouvelle Société sympathie pour leur personne, encouragement pour leurs travaux et dévouement à l'œuvre commune.

« Travaillons, messieurs, travaillons avec confiance. La carrière des sciences, et je parle en particulier de la chimie, n'est pas, comme on le répète trop souvent, une voie sans issue au bout de laquelle on ne rencontre qu'ingratitude et déception.

« Trop d'exemples illustres présents à la pensée de chacun de vous protestent contre cette assertion décourageante.

« Sans nous y arrêter davantage, produisons de bons travaux. C'est par là que nous nous ferons connaître et que nous serons appréciés.

« La véritable, la seule annonce de notre Société sera le compte rendu de ses travaux. Puissent-ils n'être pas au-dessous des espérances que fait naître la réunion que j'ai l'honneur de présider aujourd'hui ! »

Des applaudissements répétés accueillent les paroles de notre honoré président et lui montrent que tous sont unis dans la même pensée d'élever la pharmacie par l'union dans le travail et la science.

M. J.-E. Planchon, de Montpellier, remercie l'Assemblée de l'honneur qu'elle lui a fait en l'appelant à la vice-présidence.

M. Planchon (Gustave), secrétaire général, soumet à la sanction de l'assemblée la liste des pharmaciens admis provisoirement par le bureau à faire partie de l'Union. Cette liste est adoptée.

Il donne ensuite lecture de la lettre suivante qui lui a été adressée par M. Bussy ;

« J'offre à l'Union scientifique des pharmaciens une somme de 500 francs pour un prix qui sera décerné dans sa prochaine assemblée du mois d'avril 1878, au meilleur travail ou mémoire sur un sujet de physique, de chimie ou d'histoire naturelle, afférent à la pharmacie.

« Si l'assemblée agrée ma proposition, je lui demande de la

renvoyer au bureau permanent de l'Union, qui rédigera le programme. »

Bussy.

Le 6 avril 1877.

L'assemblée accepte ce don avec reconnaissance et charge le bureau de la rédaction du programme.

La parole est donnée à M. Ferdinand Vigier pour lire le compte rendu des travaux de la Société de pharmacie de Paris pendant l'année 1876.

Ce rapport, très-complet, est écouté avec un vif intérêt.

M. le secrétaire lit, au nom de M. Filhol, deux notes : la première sur l'existence de l'arsenic dans les bouchons et les tubes en caoutchouc vulcanisé du commerce ; la seconde sur un procédé pour découvrir de très-faibles quantités d'iode.

M. Lepage, de Gisors, entretient la réunion de ses recherches sur le santonate de soude et sur l'emploi de l'iodure double de cadmium et de potassium pour l'essai des médicaments contenant des alcaloïdes.

M. Cailletet, de Charleville, lit une note sur l'essai commercial de l'acide citrique, sur l'essai des vinaigres blancs, ainsi que sur une huile cuivrée vendue comme huile d'olive verte, dite de Malaga.

M. Latour, pharmacien en chef de l'hôpital militaire Saint-Martin à Paris, expose ses recherches sur les bromhydrates de quinine, sels qu'il a le premier fait connaître, et sur les bromhydrates de cinchonine dont il fait passer de beaux échantillons sous les yeux de la réunion. Il décrit ensuite la préparation et les propriétés d'un sel nouveau, le bromhydrate de morphine, et termine par la lecture d'un mémoire très-étendu sur la quercétagétine, produit qu'il a extrait des Tagètes ou œillets d'Inde.

A propos de la communication de M. Latour sur les bromhydrates de quinine, M. le professeur de Vry, de la Haye, craint qu'on établisse des confusions avec les dénominations de bromhydrate neutre et de bromhydrate basique données à ces sels.

M. Bussy répond que la formule chimique mise en regard empêchera toute confusion.

M. Jungfleisch, professeur de chimie organique à l'École de pharmacie de Paris, dans une remarquable improvisation, expose à l'Assemblée ses recherches sur les moyens d'obtenir facilement de grandes quantités d'acide tartrique inactif.

M. A. Petit, pharmacien à Paris, lit un travail sur les propriétés de la conicine et des sels de cet alcaloïde.

M. le professeur de Vry montre à la réunion un très-bel échantillon de quinamine cristallisée retiré du *Cinchona succirubra*.

Il décrit le procédé de préparation de ce nouvel alcaloïde et en démontre les principales réactions.

Il expose ensuite la méthode employée dans les plantations anglaises pour obtenir, par le moussage, des écorces plus riches en quinine.

M. Frédéric Wurtz lit un rapport de M. Marty, fait au nom d'une commission composée de MM. Latour, Yvon, Wurtz et Marty, sur la valeur comparative des divers procédés indiqués pour constater la présence de la fuchsine dans les vins.

M. Yvon, pharmacien à Paris, lit quatre notes intitulées : 1° Contribution à l'étude des nitrates de bismuth ; 2° Recherche de l'acide salicylique dans le vin ; 3° Étude chimique comparative du Thapsia garganica et du Thapsia sylphium ; 4° Sur un siphon régulateur pour les filtrations continues.

M. le secrétaire général lit, au nom de M. Benjamin Barral, pharmacien à Paris, une communication intitulée : Méthode pour reconnaître l'iode dans l'huile de foie de morue et expériences sur l'absorption de l'iodure de potassium par les matières grasses animales ;

Et au nom de M. Labiche, pharmacien à Louviers, les trois notes suivantes : 1° Sur la coloration artificielle des vins ; 2° Cause de l'absence des alcaloïdes dans le baume tranquille ; 3° Constatation de couleurs artificielles dans les sirops de groseilles, de cerises, de framboises.

M. Limousin présente une note de M. Mourrut, pharmacien à Paris, sur le bromhydrate de conine.

Le rapport sur la situation financière est lu ensuite par M. Desnoix, trésorier de l'Union.

M. G. Planchon, professeur de matière médicale, termine la séance par la projection microscopique de coupes de divers drogues simples.

Il attire l'attention de la réunion sur les caractères différentiels que permet de constater si facilement cette méthode d'enseignement.

La séance est levée à cinq heures.

UNION SCIENTIFIQUE DES PHARMACIENS DE FRANCE.

Programme du concours pour le prix de 500 *francs à décerner en* 1878.

Les mémoires sur un sujet de physique, de chimie ou d'histoire naturelle afférent à la pharmacie devront être adressés au Président de l'Union à l'École de pharmacie de Paris, avant le 1er mars 1878.

Les mémoires manuscrits porteront une courte devise comme moyen de désignation.

Le nom de l'auteur sera enfermé dans un pli cacheté adhérent au manuscrit.

Les mémoires seront enregistrés sous un numéro d'ordre qui sera celui de leur réception.

Toutes les pièces du concours seront soumises à l'examen d'une commission composée du bureau qui s'adjoindra, pour cet examen, cinq autres membres de l'Union, dont deux au moins ne résidant pas habituellement à Paris.

Les mémoires seront, après examen et discussion, classés par la commission, par ordre de mérite.

Le rapport sera fait en séance publique.

Aucun nom d'auteur ne sera prononcé.

Les mémoires dont le rapport fera mention seront désignés par leur numéro d'ordre.

Après la lecture du rapport, le président fera connaître le nom de l'auteur du mémoire que la commission aura placé en première ligne et lui décernera le prix au nom de l'Union.

Le travail couronné pourra être imprimé aux frais de l'Union et inséré dans le bulletin de ses travaux si le rapport le demande.

Les membres de la Commission du concours des prix sont seuls exclus de ce concours.

Compte rendu des travaux de la Société de pharmacie de Paris pendant l'année 1876; par M. Ferdinand Vigier, secrétaire annuel.

Messieurs,

Au nom des membres de la Société de pharmacie de Paris, je viens vous présenter le compte rendu de ses travaux pendant l'année 1876. C'est à mon titre de secrétaire annuel que je dois cet honneur; n'ayant pas l'autorité du savant et regretté maître que nous avons perdu, M. Buignet, je vous prie de m'accorder toute votre indulgence.

Notre confrère, M. Legrip, nous a présenté un procédé d'extraction des sucs des végétaux, qu'il a appelé diœthéralyse. Ce procédé consiste à soumettre, dans un appareil spécial, une plante fraîche à l'action directe de l'éther, sans l'intervention d'aucun agent extérieur. Après un certain temps de contact, il se forme deux couches : l'une éthérée représentant toute la chlorophylle dissoute avec la matière grasse qui en est inséparable, l'autre aqueuse, dense et brunâtre représentant tous les principes extractifs de la plante, moins la cellulose. Solubles ou non, ces principes sont expulsés sous la pression de l'éther et tels qu'ils existent dans les parties diverses du végétal.

M. Legrip, sans pouvoir donner l'explication de ce phénomène aussi simple que saisissant, croit qu'il y a là un travail d'osmose. Mais, quoi qu'il en soit, après de nombreuses expériences, il a démontré que par cette méthode on est certain d'obtenir sous un petit volume, dans un état de pureté jusqu'alors inconnu, des extraits végétaux d'un dosage facile et sûr, d'une identité constante et dans lesquels on peut aisément rechercher les principes immédiats qui y sont renfermés.

Notre collègue M. Petit nous a exposé les différences qui existent dans l'action comparée de la pepsine et de la pancréatine sur les matières albuminoïdes; il a constaté que si le résidu peptique obtenu par évaporation est amorphe, le résidu pancréatique, au contraire, est formé par une masse cristalline contenant une grande proportion de leucine et un peu moins de tyrosine. Ces liquides peptiques ont un pouvoir rotatoire double de celui des liquides pancréatiques.

A propos de la formation du sucre dans les végétaux, M. Petit a également observé que, dans la vigne, le sucre (formé de 2/3 environ de saccharose et 1/3 de sucre interverti) apparaît dans les feuilles en proportions notables (20 à 25 grammes par kil.) même avant la floraison, et il est persuadé que dans la vigne les feuilles, à leur état complet de développement, sont les organes de la formation du sucre.

M. Balland, pharmacien-major, nous a envoyé un travail intéressant sur la figue de Barbarie et sur la production de l'alcool au moyen de ce fruit. M. Balland a observé que du suc de figue de Barbarie, abandonné à une température de 35°, subit une double fermentation mannitique et alcoolique. La fermentation mannitique peut être enrayée au profit de la fermentation alcoolique au moyen d'une petite quantité de tannin ou mieux d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi de 7 à 7 litres et demi d'alcool à 85° pour 100 litres de suc fermenté. Cet alcool est très-agréable au goût, et comme les figues sont très-abondantes en Algérie, nous espérons que ce sera une ressource de plus pour notre colonie.

Dans ces dernières années peu de substances ont été l'objet de falsifications aussi nombreuses que le vin. C'est surtout par l'emploi de la fuchsine que des industriels ont cherché à colorer artificiellement ce produit alimentaire. Ces manœuvres déloyales ont été portées à un si haut degré, que les chambres commerciales se sont émues et ont fait appel aux savants pour les combattre.

Comme toujours, le corps pharmaceutique a répondu à l'attente de l'administration et de nombreuses communications vous ont été faites à chacune de vos séances. Devant l'importance de ce sujet vous avez jugé nécessaire qu'une commission spéciale

vous présentât un rapport sur ces travaux et vous fît connaître les meilleurs procédés pour découvrir cette fraude.

Sans empiéter sur le résumé qui vous sera présenté, je vous signalerai l'application qui a été faite par M. Yvon du noir animal pour retrouver la fuchsine : l'emploi du bioxyde de manganèse par M. Lamattina ; l'analyse de M. Latour d'une laque recueillie sur la paroi interne d'un tonneau, dans lequel avait séjourné du vin fuchsiné, et les notes de MM. Labiche, Husson, Jaillard, etc.

M. Bretet, ayant analysé des vins dans lesquels on avait ajouté du sulfate de fer, a reconnu que la nature d'un vin ainsi falsifié était complétement changée ; le tannin et la matière colorante se précipitent avec la plus grande partie du fer et l'acide sulfurique reste libre. Si l'on veut constater cette fraude, il faudra donc rechercher l'oxyde de fer dans le dépôt qui se rassemble au fond des tonneaux.

Enfin, pour terminer l'examen des notes qui nous ont été adressées sur la question des vins, je rappellerai celles de M. Husson, de Toul, à propos de l'action de la fumée des fours à chaux sur les vignes. Il résulte des faits qu'il a observés que les raisins atteints par cette fumée fournissent un vin de mauvais goût, impropre à la consommation.

M. Méhu nous a présenté un échantillon de protosulfure de fer qu'il a préparé en substituant au soufre la pyrite ou bisulfure de fer. Il a obtenu ainsi un produit moins cher et plus avantageux dans la préparation de l'hydrogène sulfuré.

Poursuivant ses études sur la composition et l'analyse de l'urine, M. Méhu nous a démontré par de nouvelles expériences que le mucus proprement dit n'existait pas dans l'urine et que c'est à tort qu'on a donné le nom de mucosités aux divers sédiments des urines normales et pathologiques.

Dans une note, M. Jaillard nous a indiqué un nouveau procédé de dosage de l'urée qui consiste à substituer l'hypochlorite de chaux à l'hypochlorite de soude. La disposition et le mode opératoire suivis sont à peu près ceux indiqués par le Dr Davy. M. Jaillard croit que son procédé de dosage de l'urée est beaucoup plus simple et plus exact que tous ceux publiés jusqu'ici.

A ce propos, M. Yvon nous a présenté une série d'expériences

d'après lesquelles il pense pouvoir conclure que dans l'analyse de l'urée par la décomposition de ses éléments, l'hypochlorite de chaux ne peut donner de résultats exacts; mais que pour une analyse approximative, il est préférable à l'hypochlorite de soude parce qu'il agit à froid et avec une plus grande rapidité.

Plus qu'à aucune autre époque nous voyons aujourd'hui les médecins préoccupés à rechercher les substances capables de guérir les maladies jusqu'ici réputées incurables. C'est ainsi que nous avons vu, il y a peu de temps, apparaître le condurango comme remède du cancer. Malheureusement les résultats n'ont pas répondu aux expériences bruyamment annoncées. Il en a été de même l'année dernière du Xanthium spinosum, cette plante dont on vantait l'efficacité contre la rage. Des travaux récents viennent de prouver que cette opinion était prématurée et qu'au contraire le Xanthium n'avait aucune action sur le virus rabique. Grâce aux recherches de MM. Guichard et Yvon, dont nous avons entendu ici même l'exposé, nous savions déjà que cette substance ne renfermait pas d'alcaloïde.

M. Latour nous a fait part de ses premières recherches sur l'acide chrysophanique, il nous a montré que ce principe colorant très-répandu dans les végétaux peut être facilement isolé; bientôt notre collègue complétera sa communication par l'étude des produits nitrés de cet acide.

M. Vidau a examiné des calculs très-curieux retirés de la vessie d'un malade mort d'un cancer du rectum. Ces calculs, de la grosseur d'une fève ordinaire, sont formés d'une partie intérieure de consistance molle, onctueuse et d'une enveloppe solide. Ce noyau mou et cette enveloppe solide ont la même composition chimique à laquelle on a donné le nom d'urostéalithe.

M. Pierre Vigier, dans une nouvelle note sur l'emploi thérapeutique du phosphure de zinc, examine l'état de cette question dans divers pays et il en conclut que c'est à Paris où ce médicament a été trouvé qu'il est le moins en faveur. Vous vous souvenez qu'en 1868 M. Vigier avait démontré qu'il fallait 8 milligrammes de phosphure de zinc pour obtenir l'effet toxique de 1 milligramme de phosphore; ce qui paraissait extraor-

dinaire puisque le phosphure contient le quart de son poids de phosphore. L'auteur explique ainsi ce fait : Le phosphure de zinc soumis à l'action des acides de l'estomac se transforme d'une part en chlorure de zinc et hydrogène phosphoré qui seul est toxique et d'autre part en hypophosphite de zinc inactif.

M. Vigier ayant analysé les divers phosphures de zinc du commerce avait été frappé de leur mauvaise préparation, et en terminant sa note il donne des conseils à ceux qui fabriquent ce produit et à ceux qui l'achètent. Ces conseils n'ont pas été inutiles, car le phosphure que les fabricants délivrent aujourd'hui est beaucoup mieux préparé.

En étudiant l'action du phosphore sur les iodates en présence de l'oxygène de l'air, M. Corne a trouvé que l'action du phosphore sur les iodates est absolument nulle et que la réduction de ces iodates est consécutive à une oxydation du phosphore.

Pour doser le chlore dans les hypochlorites au moyen du sulfate de protoxyde de fer, notre correspondant M. Benoît propose : 1° de délayer le chlorure de chaux sec à essayer dans la même quantité d'eau que celle que prescrit le Codex pour la préparation des solutions d'hypochlorites; 2° d'opérer sur $0^{gr},3924$ de sulfate de protoxyde de fer, au lieu de $3^{gr},924$.

Dans ces conditions la limite de sensibilité du réactif est loin d'être atteinte, et l'essai des hypochlorites, rendu ainsi uniforme, gagne en précision, parce qu'il se fait avec des liqueurs très-étendues.

M. Tanret nous a fait connaître ses premières recherches sur les feuilles de noyer, il en a extrait un nouvel alcaloïde, la juglandine. Ce corps se présente sous la forme de longues aiguilles qui noircissent et s'altèrent rapidement à l'air.

M. Lajoux a étudié quelques propriétés de l'acide salicylique: il a d'abord reconnu que l'élimination de cet acide par les reins est plus rapide qu'on ne le croyait. Il a aussi établi à $\frac{1}{1000}$ du poids du sucre la dose minima de cet acide à employer pour empêcher les moisissures et la fermentation dans les sirops de fruits.

Nous avons reçu de M. Frébault deux notes : l'une concer-

nant l'action de l'iode sur l'acide carminique (principe colorant de la cochenille) et sur l'hématine (principe colorant du bois de l'Inde), et l'autre sur un nouveau réactif des acides et des alcalis. M. Frébault a remarqué que les dinitramidophénates (picranates de potasse, de soude et de chaux) constituaient des réactifs extrêmement sensibles, pouvant en toutes circonstances remplacer le tournesol. Ces sels, qui sont d'un beau rouge, virent au jaune verdâtre sous l'influence des acides les plus faibles : les alcalis les ramènent au rouge.

Tels sont, Messieurs, les travaux qui ressortent plus spécialement de la chimie. Je vais maintenant vous exposer un résumé succinct de ceux qui ont trait à la physique. M. Limousin nous a présenté une note de M. le D[r] Duhomme ayant pour titre : De l'urodensimère, d'une cause d'erreur peu connue dans son emploi, et nous a fait voir qu'en prenant la densité d'un liquide, si l'on plonge l'aréomètre dans une éprouvette incomplétement remplie, on a un degré différent de celui que l'on obtient lorsqu'on a fait déverser le liquide par-dessus le bord de l'éprouvette. A ce sujet notre président, M. Coulier, nous a présenté des considérations de l'ordre le plus élevé sur la tension superficielle des liquides et nous a montré par de nombreuses expériences que, pour éviter le plus possible les causes d'erreur avec les aréomètres, il fallait employer de gros instruments; nettoyer avec le plus grand soin la surface du liquide; se servir de larges éprouvettes; remplir ces dernières de manière que le niveau du liquide soit horizontal sur les bords au moment de l'observation, surtout si l'on se sert de petites éprouvettes; lire les indications de l'instrument soit au haut du ménisque, soit sur la prolongation du niveau extérieur du liquide, suivant que le constructeur l'a gradué de l'une ou de l'autre manière. Cette circonstance doit être notée sur les instruments construits avec soin, mais à défaut de cette indication, il faut faire soi-même une observation, et voir par exemple si, dans l'eau, le zéro correspond au haut ou au bas du ménisque.

M. Poggiale nous a présenté de la part de M. Pinchon, pharmacien à Elbeuf, un aréomètre thermique à indications concordantes, qui permet de constater la pureté des huiles. Cet instrument rendra de grands services aux industriels en leur

donnant le moyen de vérifier rapidement non-seulement la pureté des huiles, mais encore de tous les liquides dont la densité peut être un indice de pureté.

Je citerai en passant l'uroscope de M. Yvon, ce petit instrument qui peut se placer dans une trousse et qui permet aux médecins de faire instantanément l'examen d'une urine au lit du malade.

La matière médicale a été l'objet de travaux importants. Nous avons tous remarqué le mémoire de M. Lichtenstein, habile entomologiste de Montpellier, sur les transformations de la cantharide dont M. Planchon nous a fait une analyse si complète et si intéressante.

Malgré le nombre considérable de cantharides qui habitent certaines régions, malgré les nombreuses recherches dont elles ont été l'objet, le développement de ces insectes était resté inconnu jusqu'à nos jours. Aujourd'hui, grâce aux observations de M. Lichtenstein, la question peut être considérée comme résolue. Le pas difficile, qui avait jusqu'ici arrêté les observateurs, est franchi. M. Lichteinstein est en effet parvenu à obtenir une grosse larve de cantharide, prête à se métamorphoser en nymphe. C'est en nourrissant sous cloche des cantharides, qu'il a vu des femelles, après fécondation, creuser des trous en terre et y déposer des paquets de 300 à 400 œufs de couleur blanche.

De ces œufs sont sortis de petites larves hexapodes, sveltes, très-agiles, munies de mandibules, le corps noir avec une ceinture blanche, portant deux filets au bout de l'abdomen. Sur une centaine de ces larves nourries au moyen d'œsophages de l'abeille ordinaire, pleins de nectar de fleurs, trois seulement se sont transformées comme celles des méloïdes en larves blanches, qui après la troisième mue se sont enfoncées en terre pour y subir leur dernière transformation.

A l'occasion du travail que nous a présenté M. Guichard sur plusieurs échantillons de vrais et de faux sang-dragons, M. Bretet nous a adressé de judicieuses observations sur le sang-dragon et ses falsifications. Il nous a montré que le sang-dragon vrai répand toujours, quand on le chauffe, les vapeurs rouges signalées par M. Guichard et renferme seulement des traces de

fer, tandis que le faux sang-dragon ne donne jamais de vapeurs rouges et contient une forte proportion de fer. Ce qui fait supposer qu'il est le résultat d'un mélange de résine et de colcothar.

M. Planchon, à propos d'une note de M. Krinos, d'Athènes, sur les styrax, nous a communiqué une étude très-approfondie sur les diverses sortes de baumes connus sous le nom de styrax ou storax. Aujourd'hui, après les travaux de notre savant et regretté correspondant Hanbury, de M. Krinos, de MM. Planchon frères, nous connaissons exactement l'origine du styrax liquide et celle du styrax solide; l'un, en effet, provient du *Liquidambar orientale* Miller, de la famille des Basalmifluées, l'autre du *Styrax officinale* Linné, de la famille des Styracinées.

M. Stan. Martin nous avait fait connaître les caractères botaniques de la racine de Tayuya; dernièrement M. Yvon a complété l'étude de cette racine en nous en indiquant la composition chimique.

Vous vous souvenez, Messieurs, que je vous ai présenté de la part de M. Plauchud, pharmacien à Forcalquier, aujourd'hui membre correspondant, un mémoire original sur le chiendent, d'après lequel il ressort que cette plante parasite peut être utilisée dans l'industrie et l'agriculture. En effet, on peut retirer du chiendent une farine alimentaire, d'une valeur nutritive aussi grande que le seigle et la betterave; du sucre de canne; une boisson hygiénique et agréable, de l'amidon aussi blanc et plus fin que celui du froment, un produit industriel des plus estimés, et un gazon de montagne aussi utile comme pâturage, à cause de ses propriétés nutritives, que comme auxiliaire du reboisement pour retenir les terres sur les pentes des montagnes au moyen de ses racines puissantes et profondes.

C'est également à M. Plauchud que nous devons l'importante et récente découverte de la cause de la formation des eaux minérales sulfureuses naturelles. Jusqu'à présent on attribuait à la présence des matières organiques la transformation des sulfates en sulfures. Notre collègue a démontré d'une manière irréfutable que la réduction des sulfates en sulfures dans les eaux était due à des matières organisées et vivantes très-avides d'oxygène. Je ne m'étendrai pas davantage sur ce sujet,

pour ne pas anticiper sur le compte rendu qui vous sera fait l'année prochaine.

M. Henri Mayet nous a présenté l'*Alaghi maurorum* dont il a fait l'étude.

Un grand nombre de substances nouvelles, retirées la plupart du règne végétal, nous ont été offertes pour le musée de l'École, par notre savant et infatigable confrère M. Stan. Martin. Parmi ces produits, dont M. Stan. Martin nous a décrit les propriétés et les caractères botaniques, figurent : la racine du *Pitiveria rotundifolia;* le fruit du Bananier (nom vulgaire du Terminalier); l'écorce d'un *Myristica moscata* de Chine qui ressemble au *Croton cascarilla;* le *Xanthium spinosum;* des fèves de sassafras; le timbo, poison très-actif et qui n'est autre que le *Paullinia pinnata* de Linné et l'*Australis* de Saint-Hilaire; des œufs de crocodile; enfin un échantillon de cuir factice, fabriqué en Russie, composé de gélatine, de filasse et de tannin.

Je citerai également le Glaswole, coton de verre ou de soie de verre, offert par M. Limousin. Ce produit, fabriqué exclusivement avec du verre de Bohême, est employé surtout en Autriche pour filtrer les liquides; étant inaltérable, il nous rendra de grands services dans les laboratoires pour filtrer les solutions acides ou alcalines; il pourra aussi servir à faire des pinceaux pour les badigeonnages d'acide chromique et de teinture d'iode.

De nombreuses questions de pharmacie pratique ont été étudiées ici même dans le cours de nos séances, ou vous ont été présentées par des membres correspondants. Permettez-moi de vous signaler le travail de M. Guichard sur les extraits pharmaceutiques. Notre collègue pense que la dose d'extrait employée devrait toujours être en rapport avec celle de la substance naturelle. Mais pour cela, il faudrait que la quantité d'extrait fournie par une substance fût constante, et c'est ce qui n'est pas. Cette quantité est très-variable; aussi pour obvier à cet inconvénient, M. Guichard propose-t-il d'ajouter à l'infusion de la plante une quantité de glycérine convenable pour obtenir le poids d'extrait fixé par le Codex.

Cette méthode n'est pas toujours applicable. M. Patrouillard,

de Gisors, nous a adressé à ce sujet une note judicieuse dans laquelle il nous dit que tous les efforts des pharmacologistes tendent aujourd'hui à entrer dans une voie plus scientifique qui consiste à déterminer, dans les préparations pharmaceutiques, la proportion exacte des principes actifs, et à prendre cette détermination pour base de la dilution ou de la concentration à donner à ces préparations.

Préoccupé du danger qu'il y aurait à substituer, dans les préparations pharmaceutiques, l'acide nitrique à l'alcool nitrique, et afin d'éviter toute méprise, M. Méhu nous a proposé de colorer l'alcool nitrique en vert clair par l'addition de quelques gouttes de la solution d'acide chromique du Codex. Cette coloration indestructible et assez intense frappe les yeux les moins exercés.

M. Jaillard nous ayant signalé que certains sulfates de quinine du commerce renfermaient jusqu'à 70 p. 100 de nitrate de potasse, nous avons, dans un but d'intérêt général, demandé au procureur de la République qu'il prît les mesures nécessaires pour empêcher cette falsification.

Je n'entreprendrai pas d'analyser toutes les notes, brochures, mémoires et ouvrages qui nous ont été remis, je me bornerai à vous citer : un travail de M. Laurence Smith, intitulé : Description d'une masse de fer météorique, dont on a observé la chute dans le sud de l'Afrique en 1862; l'Annuaire pharmaceutique de M. Méhu qui a paru sous le nom d'Annuaire de la pharmacie française et étrangère; une Étude sur la température d'ébullition des spiritueux et sur le dosage de l'alcool au moyen de l'ébullioscope, par M. Salleron;

Un volume de la Pharmacopée mexicaine, que M. Méhu nous a analysé;

La thèse pour le concours d'agrégation à l'École de médecine, de M. Bourgoin, intitulée : Principes de la classification des substances organiques;

Une note de MM. Dusart et Chapoteau, présentée par M. Lebaigue, sur un nouveau mode de traitement des plantes antiscorbutiques;

Un mémoire de M. Van de Vyvere, correspondant étranger, ayant pour titre : Observation relative à la présence de l'allo-

xantine dans l'intestin d'une personne empoisonnée par de l'acide oxalique;

L'essai des médicaments chimiques de MM. Lepage et Charles Patrouillard; une brochure de M. le Dr Paul Rochette, intitulée: Recherches sur le colchique d'automne; Notices sur les produits végétaux les plus remarquables du Sénégal et de ses dépendances, par M. le Dr Corre; une note de M. Husson, sur la recherche toxicologique du sang; une brochure, la Vérité sur le prétendu Silphion de la cyrénaïque, par M. F. Hérincq;

Enfin le remarquable ouvrage de notre professeur Buignet, sur les manipulations de physique enseignées à l'École de pharmacie.

Désormais la séance solennelle de rentrée de la Société devant avoir lieu chaque année au mois d'avril, vous avez décidé que les élèves pourraient déposer leurs thèses jusqu'au 31 décembre. J'ai le regret de dire que l'année dernière, une seule thèse vous a été présentée; espérons que cette année sera plus féconde.

Tel est, Messieurs, le résumé de vos travaux et de ceux qui vous ont été communiqués. Je ne terminerai pas cet exposé sans remercier en votre nom M. Poggiale, des comptes rendus si intéressants qu'il fait à chacune de nos séances des travaux de l'Académie des sciences.

Vous pouvez constater que notre Société prend chaque année une étendue et une vitalité plus grandes, et qu'elle ne cesse de contribuer aux progrès de notre art. C'est pour être fidèle à sa tradition et pour resserrer davantage les liens de confraternité, que vous avez consacré plusieurs séances à élaborer les statuts d'une nouvelle Société savante, l'Union scientifique des pharmaciens de France. Vous savez tous que c'est à l'initiative de notre président honoraire, M. Bussy, que nous devons l'existence de cette vaste association. Vous en connaissez de même le but. Le savant rapport de notre regretté collègue Gobley nous l'a suffisamment indiqué. Ce fut son dernier travail, et il l'exécuta avec le soin qu'il apportait à toute chose. Gobley était si attaché à notre Compagnie, qu'il a voulu perpétuer son souvenir en lui faisant don d'une somme de 3,000 francs.

« C'est à propos de cet acte généreux que, sur la proposition

de M. Dubail, vous avez chargé notre bureau de faire les démarches nécessaires pour obtenir de l'État que la Société de pharmacie fût reconnue établissement d'utilité publique, ce titre lui étant indispensable pour recevoir les legs qu'on voudrait bien lui faire.

« Dans l'année qui vient de finir, la Société a perdu deux membres correspondants, Tripier et William Graham Mac Yvor. Si à ces noms nous ajoutons ceux de Gobley et de Buignet, on comprendra nos regrets et le vide irréparable qui s'est fait parmi nous. »

Méthode pour reconnaître l'iode dans l'huile de foie de morue, et expériences sur l'absorption de l'iodure de potassium par les matières grasses animales; par M. BENJAMIN BARRAL, pharmacien à Paris.

Depuis que l'huile de foie de morue est devenue d'un emploi journalier dans la thérapeutique, la présence de l'iode dans les diverses espèces d'huiles de foie de poissons a souvent préoccupé les chimistes; c'est que, dans ce genre d'analyse, il s'agit de séparer nettement quelques milligrammes seulement d'un corps minéral engagé dans une grande quantité de matières grasses possédant comme lui des propriétés à peu près identiques en présence des dissolvants comme l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les alcalis caustiques, etc., etc.

L'emploi des liquides propres à isoler l'iode des matières grasses, sans la destruction de ces dernières, n'est donc pas applicable à l'analyse des huiles de foie de poissons.

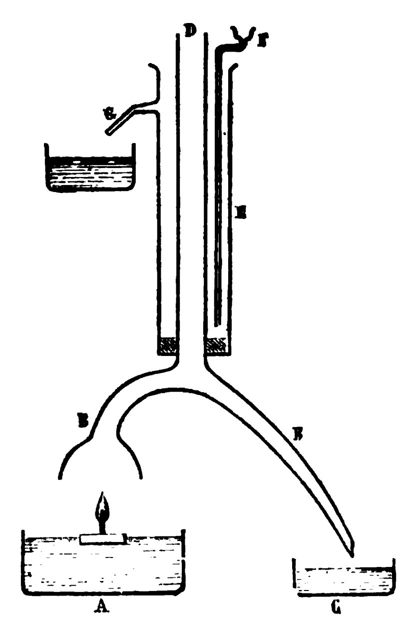
Le seul procédé usité dans cette circonstance consiste toujours à saponifier l'huile par la potasse caustique, à brûler le savon et à laver le résidu charbonneux au moyen de l'alcool qui dissout l'iodure alcalin. Le liquide alcoolique est évaporé à siccité et le produit en résultant, essayé ensuite par l'amidon et le chlore ou l'acide nitrique nitreux, indique par la coloration bleue ou violette du mélange l'existence de l'iode.

Cependant on a remarqué que si la proportion d'iode était excessivement faible, et surtout si la carbonisation du savon

avait été trop prolongée, le résultat pouvait être douteux; c'est que, sous l'influence d'une température très-élevée, l'iodure était décomposé et l'iode se trouvait ainsi volatilisé; aussi n'ignore-t-on pas que le dosage de l'iode dans les diverses huiles de foie de morue est rarement d'une exactitude rigoureuse.

Je me suis alors demandé s'il ne serait pas possible d'arriver à un résultat plus satisfaisant, en brûlant l'huile de foie de morue dans un appareil disposé pour recevoir les produits liquides de la combustion.

Rappelons tout de suite que c'est par la combustion de la



houille que se produit l'iode uni à l'ammoniaque trouvé par M. Bussy dans la houillère embrasée de Commentry (Allier) (1).

Voici la description de l'appareil dont je me sers pour reconnaître la présence de l'iode dans les matières grasses :

(1) Sur l'existence de l'iode dans les produits de la combustion (*Journal de pharmacie et des sciences accessoires*, t. XXV, 1839, p. 718).

L'huile est versée dans le vase A et brûlée à l'aide d'une mèche ordinaire à la manière d'une veilleuse : la flamme est dirigée sous la petite cloche du tube à trois branches BBD. Le tube recourbé sert à l'écoulement, dans le vase C, du liquide qui s'est condensé dans le tube vertical D. Ce dernier sert tout à la fois de cheminée d'appel et de réfrigérant des gaz liquéfiables ; pour cela D est enveloppé d'un manchon en verre E, dans lequel on entretient constamment un courant d'eau froide par le tube à entonnoir et le déversoir G.

L'appareil distillatoire étant ainsi monté, on allume la mèche qui plonge dans l'huile et celle-ci brûle sans produire de charbon si l'on a le soin de laisser pénétrer un peu d'air entre la flamme et la cloche. L'opération marche d'elle-même et ne nécessite que fort peu de surveillance.

Le liquide obtenu est additionné de potasse caustique jusqu'à alcalinité bien évidente et évaporé presqu'à siccité.

La liqueur obtenue est mélangée à de l'eau d'amidon récente et bien sensible à l'iode. On la dépose sur le fond d'une soucoupe sous forme de goutte à côté de laquelle on place une goutte d'eau chlorée. On recouvre le tout d'un verre de montre et l'on observe l'intensité de la coloration bleue qui se produit.

On peut encore mélanger le liquide obtenu après évaporation et additionné d'eau d'amidon, à une goutte d'acide nitrique nitreux concentré; ce dernier procédé est même plus sûr.

J'ai recherché l'iode par ces procédés dans les huiles d'olive, d'amandes douces, de moutarde, etc., etc., et je n'ai jamais pu y constater sa présence, tandis que les huiles de foie de poisson m'ont toujours donné les réactions de ce métalloïde.

La nature même de ce travail m'a conduit à faire quelques expériences qui offrent un certain intérêt tant au point de vue de la thérapeutique que de la physiologie.

On sait que lorsque les animaux sont soumis au régime contenant certaines matières minérales, toutes les parties de leur économie ne s'en saturent pas au même degré, et que

(1) *Archives générales de médecine*, t. LXXXXI, 1853, p. 5.

l'élimination ou la localisation se fait suivant la nature de la substance ingérée.

Ainsi, dans un important mémoire, M. Claude Bernard a indiqué que l'iodure de potassium avait le privilége de se montrer et de séjourner pendant un temps plus ou moins long dans toutes les sécrétions. « L'iodure de potassium, dit l'illustre physiologiste, offre un exemple remarquable de ce séjour prolongé des substances solubles dans l'organisme, séjour qui, pour ce sel, est encore augmenté sans doute, parce que la portion non éliminée et reparaissant dans la salive, au lieu d'être expulsée au dehors, est incessamment rejetée dans l'estomac, de là reprise par la circulation, puis ramenée dans la salive et ainsi de suite. » D'où M. Claude Bernard tire la conséquence que l'histoire physiologique de chaque substance introduite dans l'organisme est intimement liée à son mode d'action thérapeutique.

Il est bon de rappeler ici que chez les poissons, du moins pour la raie, la morue et le squale, l'iodure de potassium se trouve plus particulièrement dans la matière grasse du foie et probablement des autres organes.

Je me suis alors posé la question suivante : Puisque l'iodure de potassium des huiles de foie de poissons a pour origine certaine les iodures contenus dans l'eau de la mer au sein de laquelle vivent ces espèces animales, les matières grasses des animaux mammifères soumis pendant un certain temps à une alimentation très-iodurée, ne peuvent-elles pas contenir de l'iodure de potassium comme les huiles de foie de poissons? Voici les expériences qui ont été faites pour résoudre ce problème :

1° Pendant huit jours consécutifs, j'ai administré à une chèvre 50 centigrammes d'iodure de potassium dissous dans un peu d'eau et répandu sur du foin. Pendant ce temps, tout le lait provenant de la traite de l'animal a servi à préparer du beurre. Celui-ci a été lavé avec soin afin de le dépouiller de tout le petit-lait qu'il pouvait contenir, puis il a été fondu, et il pesait 60 grammes après cette opération.

Le beurre, brûlé dans mon appareil, a fourni un liquide très-

légèrement acide, dans lequel les réactifs m'ont indiqué la présence de l'iode.

Comme moyen de contrôle, j'ai brûlé de la même manière 50 grammes de beurre de vache ordinaire, mais je n'ai pu y constater la plus légère trace d'iode.

2° Pendant huit jours j'ai administré 50 centigrammes d'iodure de potassium à une chèvre ayant un jeune chevreau à la mamelle. Au bout de ce temps, le petit animal a été sacrifié et l'on a recueilli 50 grammes de son tissu adipeux pris vers les reins.

Cette matière grasse a été lavée avec de l'eau distillée, fondue et enfin brûlée comme précédemment : l'amidon et l'acide nitrique nitreux ont encore décelé des traces évidentes d'iode; résultat en un mot absolumeut conforme au précédent.

Ainsi donc, et en attendant qu'un plus grand nombre d'expériences viennent corroborer celles que j'indique ici, le lait des animaux herbivores soumis à un traitement ioduré contiendrait de l'iodure de potassium, non-seulement dans son sérum, ainsi qu'on le savait depuis longtemps (1), mais encore dans sa matière grasse, à la manière des huiles de foie de poissons et jusque dans le tissu adipeux.

Ce sont là des faits qui sont de nature à intéresser le physiologiste, parce qu'ils démontrent comment certains agents peuvent se concentrer dans l'économie animale, modifier les tissus ou les liquides avec lesquels ils se trouvent journellement en contact et expliquer peut-être les bienfaits et les inconvénients que la thérapeutique y constate chaque jour.

Je me propose, dans un autre mémoire, de faire connaître les résultats que j'aurai obtenus avec les plantes oléagineuses.

---

(1) *De l'introduction des médicaments dans le lait par assimilation digestive*, par M. le docteur Labourdette. — Rapport de MM. Chatin, Longet et Bouley. *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. XXIV, 1858-1859, p. 746.

Note sur la coloration artificielle des vins;
par M. LABICHE, pharmacien à Louviers.

Depuis quelque temps, la coloration des vins donne lieu à beaucoup de recherches et à l'indication de bien des moyens de constatation, tant pour la fuchsine que pour les diverses matières colorantes. Si pour la fuchsine tous les moyens indiqués sont bons, l'ammoniaque devra toujours servir de contrôle, parce que, selon moi, c'est le réactif démonstrateur de la fuchsine ; les autres ne sont que des dissolvants ou des isolants de la couleur.

Le *sous-acétate de plomb* ne décolore ni ne précipite la solution de fuchsine, mais il précipite, du vin, toutes les matières colorantes naturelles et beaucoup de matières colorantes artificielles; dans ce cas, il sert à *isoler la couleur.*

L'alcool amylique est un très-bon dissolvant de la fuchsine, mais il l'est tout autant pour l'orseille, il prend aussi au vin pur une couleur rose; ainsi étant agité avec du vin pur, du vin à la fuchsine, ou du vin à l'orseille, il se colore en *rose* plus ou moins intense. L'intensité de couleur est la seule différence apparente, la laine, la soie, le fil, le coton, sont teints en rose par l'alcool amylique. Ainsi coloré, le lavage à l'eau enlève la couleur produite par le vin pur, il laisse celles données par la fuchsine et par l'orseille, l'ammoniaque décolore le fil teint par la fuchsine et fait passer au violet celui teint par l'orseille. Si l'alcool amylique ainsi coloré est agité avec l'ammoniaque, la couleur change et par le repos il se forme deux couches : pour le vin pur, la couche inférieure est jaunâtre limpide, la supérieure jaunâtre trouble; pour la fuchsine, la couche inférieure est jaunâtre limpide, la supérieure incolore; pour l'orseille, la couche inférieure est *rouge brun*, la supérieure est *rose.* Ici l'acool amylique sert de dissolvant des couleurs.

Le sous-acétate de plomb, en précipitant les matières colorantes naturelles du vin, précipite aussi presque toutes les couleurs artificielles qui servent à rehausser sa couleur. Quelques-

unes peuvent être reprises du précipté et reconnues, comme l'orseille, le suc de phytolacca, le coquelicot. Le précipité, selon qu'il s'éloigne plus ou moins de la couleur normale *gris ardoise*, indique une fraude. On le lave à l'eau distillée, puis on fait passer dessus de l'alcool *vinique*, qui prend la couleur de l'orseille (*rose*). A cette solution alcoolique, on en ajoute une de carbonate de soude, puis on y met de l'acool amylique qui, par agitation, s'empare de la couleur de l'orseille; on le traite ensuite par l'ammoniaque. Si le précipité n'a rien cédé à l'alcool vinique, on le traite par de l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique, qui dissout le précipité et les couleurs. Cette solution est précipitée par un excès de carbonate de soude. Le liquide surnageant le précipité ou filtré est incolore si le vin est pur, il est *rose violet* si le vin contenait du phytolacca, *gris* si le vin renfermait du coquelicot. Si à ce liquide alcalin on ajoute de l'acide citrique, la couleur change peu pour le phytolacca, elle devient rouge pâle pour le coquelicot.

C'est en étudiant les caractères chimiques de la substance colorante, et les mettant à profit, qu'on peut arriver à la reconnaître dans le produit coloré artificiellement.

Note sur un nouveau procédé pour découvrir de très-faibles quantités d'iode; par M. E. Filhol.

Ayant à rechercher l'existence de l'iode dans des liquides qui n'en contenaient que des traces, j'ai eu recours au procédé suivant : le liquide ayant été additionné d'un peu de potasse très-pure et bien exempte d'iode est évaporé à siccité. Le résidu sec est épuisé par l'alcool, et la solution alcoolique est évaporée à siccité. Le nouveau résidu est repris par quelques gouttes d'eau distillée.

Jusque-là c'est le procédé ordinaire. La solution aqueuse obtenue en dernier lieu est acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur et additionné d'une très-petite quantité d'acide chromique. J'ajoute au mélange une ou deux gouttes de sulfure de carbone, et j'agite vivement. L'iode mis

en liberté se dissout dans le sulfure de carbone et le colore en violet. L'intensité de la coloration est en rapport avec la quantité d'iode.

J'ai pu déceler très-nettement l'iode en opérant ainsi dans des liquides ne contenant pas plus de $\frac{1}{50}$ de milligramme de ce corps (1).

Errata.

Page 270. Appareil de MM. Cazeneuve et Caillol. Il importe que le ballon condensateur D s'articule avec l'allonge à déplacement B, afin que le liquide condensé puisse retourner facilement sur la matière à épuiser.

Page 273, lignes 28 et 29, *au lieu* de 109 centigrammes, *lisez* 0^{gr},109 milligrammes; *au lieu* de 328 centigrammes, *lisez* 0^{gr},328 milligrammes.

Page 274, lignes 1re et 2e, *au lieu* de 194 centigrammes, *lisez* 0^{gr},194 milligrammes, et *au lieu* de 583 centigrammes, *lisez* 0^{gr},583 milligrammes.

---

(1) Nous publierons dans le prochain numéro les mémoires présentés à l'Union scientifique des pharmaciens de France, que nous n'avons pas pu insérer dans le fascicule de mai.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables; par M. L. TROOST.

Un certain nombre de chimistes ont nié qu'il y eût des composés dont l'équivalent correspondrait à 8 volumes. Ils admettent, *à priori*, que l'équivalent des composés organiques correspond toujours à 4 volumes, et lorsqu'ils trouvent une densité de vapeur qui répondrait à 8 volumes, ils en concluent que le corps soumis à l'expérience est décomposé.

Pour savoir s'il en est réellement ainsi, j'ai expérimenté sur un composé l'hydrate de chloral, qui a un point d'ébullition parfaitement fixe et dont la densité de vapeur peut être observée à basse température.

M. Dumas, après avoir, il y a plus de quarante ans, par la détermination de la densité de vapeur du chloral anhydre, montré, le premier, comment on doit fixer la formule des composés neutres volatils, a pris la densité de vapeur de l'hydrate de chloral et obtenu le nombre 2,76; il en a conclu que ce composé est formé de 4 volumes de vapeur de chloral et de 4 volumes de vapeur d'eau sans condensation. L'équivalent de l'hydrate de chloral $C^4HCl^3O^2$, H^2O^2 correspondrait donc à 8 volumes de vapeur (densité théorique 2,86).

Dans ces derniers temps, M. Naumann ayant repris la détermination de cette densité de vapeur à 78 et à 100° et ayant obtenu à ces deux températures le même nombre 2,82, très-voisin de celui de M. Dumas, n'a pas hésité à en conclure que l'hydrate de chloral ne peut à ces températures prendre l'état gazeux sans se décomposer complétement en 4 volumes de vapeur de chloral et 4 volumes de vapeur d'eau.

Cette conclusion n'étant pas appuyée par la démonstration rigoureuse que l'on est en droit d'exiger dans les questions de cette importance, j'ai recherché une méthode qui permît d'établir, par des expériences directes, si la vapeur fournie par l'hydrate de chloral à 78 et à 100° est réellement un mélange de 4 volumes de vapeur de chloral et de 4 volumes de vapeur

d'eau, ou si, au contraire, cette vapeur est un composé stable représentant 8 volumes.

Dans le premier cas, la vapeur dont la force élastique est F doit se conduire comme un gaz humide, mélange de volumes égaux de gaz sec et de vapeur d'eau ayant chacun une force élastique $\frac{F}{2}$. Dans le second cas, c'est-à-dire s'il n'y a pas eu décomposition, la vapeur devra se comporter comme un gaz sec ayant une tension F. La question est donc ramenée à ce problème en apparence très-simple : reconnaître si un gaz est sec ou humide.

L'emploi des corps desséchants, comme le chlorure de calcium, semble au premier abord permettre de résoudre le problème, mais on rencontre ici une difficulté qui limite le nombre des substances susceptibles d'être utilisées : ces corps dégagent en général beaucoup plus de chaleur que le chloral en se combinant avec la vapeur d'eau : ils s'empareront en conséquence de l'eau, que celle-ci soit libre ou combinée. On ne pourra avoir recours à une de ces substances que le jour où l'on aura préalablement reconnu, par des mesures directes, qu'elle dégage moins de chaleur que le chloral en se combinant avec la vapeur d'eau pour former un hydrate dont la stabilité ait été démontrée dans les conditions où l'on opère.

Obligé de renoncer pour le moment à l'emploi de ces corps, j'ai trouvé dans les phénomènes de dissociation de composés convenablement choisis une méthode générale qui permet de reconnaître si une vapeur est un simple mélange ou si elle est formée par un composé défini. L'étude de la vapeur émise par l'hydrate de chloral sera un premier exemple de l'application de cette méthode.

Introduisons dans la vapeur fournie par l'hydrate de chloral un sel hydraté dont la tension de dissociation f ait été préalablement déterminée et trouvée par exemple inférieure à la tension $\frac{F}{2}$; si l'hydrate de chloral est décomposé, le sel se trouvera en présence d'une proportion de vapeur d'eau plus grande que celle qu'il peut émettre, à la même température : il ne se dissociera donc pas, de sorte qu'après l'introduction du sel

hydraté la tension totale de la vapeur contenue dans l'appareil n'aura pas changé : elle sera restée égale à F.

Si, au contraire, l'hydrate de chloral existe à l'état de vapeur non décomposée, le sel devra se dissocier comme dans un gaz sec; la tension totale devra par suite augmenter et tendre vers la somme de la force élastique de l'hydrate de chloral et de la tension de dissociation du sel, c'est-à-dire vers $F+f$. Elle l'atteindrait même si la loi des mélanges des gaz et des vapeurs était rigoureusement exacte, et si le sel en partie déshydraté ne pouvait avoir aucune action sur l'hydrate de chloral; en tous cas elle surpassera F.

Le sel que j'ai employé est l'oxalate neutre de potasse $2KO, C^4O^6+2HO$. Il m'était naturellement désigné, grâce aux expériences de M. Berthelot : en effet, le sel sec ne dégage que peu de chaleur (1°,6) en s'unissant à deux équivalents d'eau (solide). Cet oxalate neutre a d'ailleurs une tension de dissociation qui est notable tout en restant très-éloignée de la tension maximum de la vapeur d'eau à la même température, condition indispensable pour que la loi des mélanges des gaz et des vapeurs puisse s'appliquer au moins approximativement.

Les expériences ont été faites avec l'appareil d'Hofmann; on a opéré successivement à 78 et à 100°; la tension de dissociation de l'oxalate hydraté était, à ces températures dans l'air, 53 et 182 millimètres.

On a fait pénétrer dans l'appareil un poids d'hydrate de chloral connu, susceptible de s'y vaporiser en totalité; la tension est devenue très-vite constante et égale à 117mm,5. On a alors introduit 1 centimètre cube environ d'oxalate neutre de potasse hydratée. Si le sel s'était trouvé en présence d'un mélange de vapeur de chloral et de vapeur d'eau ayant chacune une tension $\frac{117,5}{2}=58^{mm},75$, il ne devait pas se dissocier puisque la tension de la vapeur d'eau qu'il pouvait émettre ne dépassait pas 53 millimètres. La force élastique des gaz contenus dans l'appareil ne devait donc pas augmenter, elle devait rester égale à 117mm,5. Or on constata qu'elle augmentait peu à peu et ne devenait stationnaire que lorsqu'elle avait atteint 164mm,5, c'est-à-dire qu'elle s'était accrue de 47 millimètres; elle se

serait accrue de 53 millimètres au lieu de 47 si la loi de mélange des gaz était rigoureusement exacte, et si l'hydrate de chloral n'avait pas lui-même une faible tension de dissociation à cette température.

Le sel hydraté se dissocie donc dans la vapeur d'hydrate de chloral sensiblement comme dans un gaz sec.

Les expéririences faites à 100° conduisent à la même conclusion.

En résumé : l'hydrate de chloral peut, contrairement à l'opinion de M. Naumann, exister à l'état de vapeur à 78 et à 100°, et par suite son équivalent en volumes correspond à 8 volumes.

La même méthode générale sera appliquée à l'étude des vapeurs fournies par un grand nombre de composés, et en particulier par les sels ammoniacaux.

M. H. Sainte-Claire Deville présente, à propos de la note de M. Troost, les observations suivantes :

Lorsque Gay-Lussac et Thenard ont publié leurs analyses organiques, et particulièrement l'analyse des acides, ils en ont exprimé les résultats en nombres qui représentent des centièmes de l'unité, sans avoir pu se prononcer sur les rapports qui pouvaient exister entre les nombres bruts et les équivalents des éléments de la matière organique.

Lorsque Berzélius analysa les combinaisons de ces matières organiques, et principalement les sels anhydres formés par les acides avec l'oxyde de plomb, il donna en même temps la méthode qui convient le mieux pour établir l'équivalent des matières organiques acides. Il fournit en même temps à la science un moyen de contrôle pour les analyses, contrôle qui a été si précieux pour la discussion des formules.

Lorsque M. Liebig appliqua l'analyse organique perfectionnée, telle que nous la pratiquons aujourd'hui, à l'étude des matières neutres, il ne put, comme Gay-Lussac et Thenard, que donner à la science les résultats bruts de ses déterminations, c'est-à-dire la composition en centièmes de ces matières neutres.

Enfin, lorsqu'il y a plus de quarante ans M. Dumas détermina la densité de vapeur du chloral, il inventa une méthode, la seule qui existe encore aujourd'hui et permette de fixer l'équi-

valent des substances volatiles qui ne se combinent, comme le chloral, ni aux bases ni aux acides. Il trouva en même temps un procédé de contrôle qui permit de rectifier bien des formules inexactes ou compliquées attribuées alors aux matières neutres.

Mais, en même temps, M. Dumas prit la densité de vapeur du chloral hydraté, il en publia les résultats, sans commentaires et sans hypothèses. Il la trouva composée de 4 volumes de chloral et de 4 volumes de vapeur d'eau, sans condensation, en conformité avec la grande loi des volumes de Gay-Lussac. Il admit donc implicitement que l'hydrate de chloral, la première matière de ce genre, représente 8 volumes de vapeur.

Depuis, l'attention des chimistes fut, je ne sais pourquoi, exclusivement portée sur les matières organiques représentant 4 volumes de vapeur. On se pressa de généraliser et l'on admit que toute substance volatile, quelle qu'elle fût, ne pouvait représenter que 2 volumes quand elle est simple, ou 4 volumes de vapeur quand elle est composée.

Il est vrai qu'alors comme aujourd'hui, pour beaucoup de chimistes, l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, et peut-être d'autres encore, qui se combinent avec des volumes doubles ou sextuples d'hydrogène, étaient considérés comme représentant 1 volume de vapeur. C'était gênant : on doubla leurs équivalents, on admit encore que leurs densités de vapeur étaient ou mal prises ou susceptibles de se modifier par l'action des températures élevées, ce qui ne se vérifia pas, et l'on passa outre.

Quant aux corps qui représentent 8 volumes de vapeur, comme le sel ammoniac, le cyanhydrate d'ammoniaque, en général les sels volatils, on s'en tira encore, en supposant qu'ils étaient dissociés au moment où l'on en déterminait la densité de vapeur.

J'eus beau me récrier sur la différence essentielle qui existe entre la décomposition des corps et leur dissociation, laquelle n'est qu'une décompositon partielle et continue, comme celle de la vapeur d'eau : il s'établit dans la science une idée arrêtée, méprisant les opinions et surtout, ce qui est grave, les faits qui la contredisent, idée d'après laquelle toute matière

volatile ne peut représenter que 2 ou 4 volumes de vapeur, sans plus ni moins.

C'était là une hypothèse pure et simple, minée par les faits, les raisonnements de toute sorte, mais qu'on admit comme une loi, en faisant une sorte de cercle vicieux. On appela *densité de vapeur normale* toute densité qui conduit à 2 ou 4 volumes, et aujourd'hui on appelle *densité anomale* toute densité qui correspond à 8 volumes. La règle (νόμος ou *norma*) s'est donc établie on ne sait comment et s'est substituée dans l'esprit d'un grand nombre à une hypothèse dont on a oublié le peu de valeur scientifique.

Il y a bien des cas où les corps se dissocient réellement, comme le perchlorure de phosphore, et les belles expériences de M. Cahours permettent aujourd'hui de déduire toutes les tensions de dissociation de cette substance. Mais il faut se rappeler qu'un phénomène physique seul peut permettre dans la plupart des cas de déterminer si une vapeur, à une température donnée, peut être considérée comme une combinaison de deux éléments ou un simple mélange des mêmes éléments. Ce sont des considérations de ce genre qui ont guidé M. Bonstetten, par la constatation des raies d'absorption, M. Berthelot, par ses déterminations de chaleur de combinaison ou de dissolution, dans l'analyse de phénomènes du même ordre qui se passent dans les liquides au lieu de se passer dans les vapeurs, comme ceux dont je m'occupe en ce moment.

Eh bien ! M. Troost, dans ce beau travail, donne une méthode nouvelle fondée sur une propriété physique inexploitée pour arriver à la connaissance de ce qu'il y a de plus intime dans l'état de la vapeur, à savoir si elle est un mélange ou une combinaison, et je constate ici avec un grand bonheur que ses résultats donnent raison, d'une manière éclatante, à la méthode expérimentale et à la sagesse des conclusions de M. Dumas.

Transformation de l'acide pyrotartrique ordinaire en bromhydrate d'éthylène tribromé; par M. Edme Bourgoin.

L'acide pyrotartrique, qui m'a servi dans les expériences qui

vont suivre, a été obtenu par la distillation de l'acide tartrique, d'après la méthode de Arppe, modifiée par M. Béchamp. Seulement, au lieu d'effectuer les purifications à l'aide du charbon ou de l'alcool, j'ai trouvé plus avantageux d'opérer de la manière suivante : le liquide distillé est additionné de deux fois son volume d'eau, puis filtré pour séparer une petite quantité d'un liquide empyreumatique dont il est impossible d'éviter la formation; on le concentre ensuite au bain-marie, de manière à obtenir du premier coup une belle cristallisation. L'eau mère, plus ou moins colorée, est saturée par du carbonate de soude, la solution neutre est filtrée, puis concentrée, ce qui donne du pyrotartrate de soude, sel qui permet au besoin de régénérer l'acide à l'état de pureté.

Cette méthode réussit bien, à la condition toutefois de chauffer modérément au commencement de la distillation.

Dans le but d'obtenir des produits ultimes de l'action du brome sur l'acide pyrotartrique, j'ai traité en vase clos le mélange suivant :

	gr.
Acide pyrotartrique ordinaire.	6,5
Brome.	10 centimètres cubes.
Eau distillée.	50 —

La température étant maintenue à 130-132°, il ne faut pas moins de trente-six heures pour que le brome soit absorbé. A 152°, quinze heures suffisent pour obtenir ce résultat. Toutefois, au point de vue de la pureté du produit de la réaction, il est préférable d'opérer à une température moins élevée.

A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide carbonique en abondance. Au fond de chaque tube, on trouve un liquide dense, surmonté d'une couche aqueuse qui dégage à chaud de l'acide bromhydrique et qui ne laisse presque rien à l'évaporation. Ce liquide dense est donc le seul produit important qui prenne naissance dans les conditions de l'expérience. Voici ses propriétés.

Lavé avec une dissolution étendue de potasse cautique, il est incolore et transparent. Il possède une odeur éthérée et comme camphrée; ses vapeurs irritent fortement les yeux en provoquant un larmoiement des plus douloureux; sa saveur est pi-

quante, très-sucrée. Sa densité à zéro est égale à 2,93. Chauffé graduellement, il se colore et distille vers 200° en se décomposant partiellement.

D'après son analyse, il répond à la formule $C^4H^3Br^4$. Voici quelques analyses faites sur des produits obtenus entre 106° et 152°.

I. 0,629 de matières ont donné : acide carbonique. 0,155 ; eau 0,059
II. 0,439 ont donné : acide carbonique. . . . . . . 0,111 ; eau 0,036
III. 0,366 ont fourni, par la méthode de Carius. . . 0,786 de bromure d'argent.
IV. 0,348 ont fourni 0,758 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
Carbone.	6,7	6,9	»	»	6,94
Hydrogène.	1	0,9	»	»	0,58
Brome.	»	»	92,04	92,6	92,48

Soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, il se congèle vers — 17°. Il se distingue par là du perbromure d'acétylène ; en effet, ayant eu autrefois l'occasion de préparer ce dernier composé en grande quantité, j'ai constaté qu'il restait parfaitement liquide à 20° au-dessous de zéro.

D'après la manière dont il se comporte avec les réactifs, on peut le considérer comme du bromhydrate d'éthylène tribromé, corps qui paraît identique avec le bibromure d'éthylène bibromé, lequel se solidifie dans un mélange réfrigérant et possède d'ailleurs les mêmes propriétés physiques et chimiques.

Il est attaqué par l'acide nitrique fumant ; si l'on opère en présence de l'azotate d'argent, il y a formation de bromure d'argent, même à froid.

Dissous dans une dissolution alcoolique de potasse caustique, il donne immédiatement naissance à un dépôt de bromure de potassium ; en ajoutant de l'eau, il se précipite un carbure liquide qui absorbe le brome pour se transformer en un beau corps cristallisé, le bromure d'éthylène tribromé.

Théoriquement, le brome en réagissant sur l'acide pyrotar-

trique devrait fournir du perbromure d'allylène ou un isomère :

$$C^{10}H^8O^8 + 4Br^2 = 2C^2O^4 + 4HBr + C^6H^4Br^4.$$

Sans chercher à expliquer ici le mécanisme probable qui préside à la formation du bromhydrate d'éthylène et non à celle du perbromure d'allylène, ce que je me propose de déterminer expérimentalement dans un autre travail, je me contenterai de faire remarquer que l'acide pyrotartrique ordinaire et l'acide pyrotartrique normal de M. Reboul donnent deux séries parallèles de dérivés dont l'isomérie se poursuit jusque dans les composés qui ne renferment plus que quatre équivalents de carbone; et en outre, qu'il existe trois corps répondant à la formule $C^4H^2Br^4$:

1° Le perbromure d'acétylène qui résulte de la combinaison directe de l'acétylène avec le brome et qui reste liquide dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin;

2° Le bromhydrate d'éthylène tribromé, probablement identique avec le bibromure d'éthylène bibromé, qui se solidifie vers 17° au-dessous de zéro;

3° L'hydrure d'éthylène tétrabromé, corps cristallisé qui fond à 54°,5 et qui répond à l'acide succinique ainsi qu'à l'acide pyrotartrique normal de M. Reboul.

Il résulte enfin de ce qui précède que le brome est un agent très-propre à mettre en évidence l'isomérie des acides pyrotartriques et qu'il aidera sans doute à élucider la question suivante posée autrefois par M. Cahours :

« Il y aurait, je crois, un grand intérêt à faire agir le brome « sur l'acide pyrotartique artificiel obtenu par les divers dé« rivés pyrogénés de l'acide citrique et à rechercher s'il se « forme, dans ces circonstances, un produit unique; ou bien, « si l'on retombe sur les trois modifications précédentes, cha« cun de ces acides pyrotartriques ayant conservé quelque « chose de son origine (1). »

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LXVII, p. 155, 1864.

Nouvelles expériences sur l'arsenic de l'eau minérale de la Bourboule (Puy-de-Dôme); par M. Jules Lefort.

La prospérité toujours croissante de la Bourboule, due, il faut bien en convenir, à l'initiative de la chimie, a donné l'idée, depuis quelques années, de faire pratiquer des fouilles autour et dans le voisinage des sources qui existaient à cette station, afin d'augmenter le volume de l'eau minérale et de satisfaire par la suite à toutes les exigences des traitements thermaux.

Cependant la médecine et la chimie sont en droit de se demander si, en créant ainsi de nouvelles issues à l'eau minérale, en un mot si, en réunissant des nappes d'eaux souterraines nouvelles avec des nappes anciennes, on ne modifie pas, dans une certaine mesure, la composition du liquide qui a servi, dans l'origine, à établir la réputation de la Bourboule.

Ayant fait, en 1863, une analyse complète de toutes les sources qui existaient alors à la Bourboule, et m'étant attaché surtout au dosage de l'arsenic, il m'a semblé qu'il n'était pas hors de propos de procéder à de nouvelles recherches afin de connaître exactement la quantité d'arsenic contenu dans les sources les plus utilisées.

Dans ce mémoire, je ferai connaître aussi bien mes propres résultats que ceux de l'École des mines, en les accompagnant de considérations qui jetteront, du moins je l'espère, un jour nouveau sur l'origine et le mode de minéralisation de l'eau de la Bourboule, au point de vue de l'arsenic.

Jusqu'à l'année 1853, la recherche de l'arsenic dans les eaux minérales avait été simplement qualitative; mais vers cette époque, l'illustre chimiste Thenard père, qui était allé demander aux sources minérales de l'Auvergne le rétablissement d'une santé si chère à la science française, eut l'idée de doser l'arsenic contenu dans les sources de plusieurs stations importantes de cette partie de la France, et voici, en ce qui concerne la Bourboule, le résultat auquel il arriva :

Source du Grand-Bain-Chaud pour 1 litre d'eau.

Arsenic métallique.	0,0085
Acide arsénique.	0,01302
Arséniate de soude anhydre.	0,02009

Le procédé imaginé par Thenard consistait à fixer sur une spirale de cuivre chauffé au rouge l'arsenic dégagé d'un appareil de Marsh et dans lequel il avait introduit le résidu d'un seul litre d'eau : le cuivre, pesé avant puis après l'opération, indiquait la quantité de métalloïde contenu dans l'eau minérale.

Dix ans plus tard, j'ai dosé l'arsenic des quatre sources qui se rencontraient alors à la Bourboule, à l'état de sulfure d'arsenic, parce qu'après des essais comparatifs, ce mode opératoire m'a semblé plus pratique que celui de Thenard, en ce qu'il me permettait le contrôle de plusieurs expériences entre elles. Voici les résultats que j'en ai obtenus :

	Arsenic métallique.	Résidu salin par litre (1). gr.
Source du [illegible]agnassou. . . .	0,00631.	6,745
Source du Grand-Bain. .	0,00535.	5,720
Source des Fièvres	0,00304.	5,253
Source de la Rotonde.. . .	0,00306.	5,233

On voit par ce tableau que, pour la source du Grand-Bain, il existe une différence de plus de 3 milligrammes d'arsenic entre le dosage exécuté en 1853 par Thenard et ceux que j'ai obtenus en 1863. Mais il faut dire que mon éminent devancier et moi nous avons opéré avec deux eaux un peu différentes, parce que dans l'intervalle de ces analyses, la source du Grand-Bain-Chand avait subi une transformation radicale.

En effet, vers 1857, cette source a été changée de place afin de la réunir à sept ou huit griffons, situés dans son voisinage, et variant tous entre eux par le volume, la température et la minéralisation. Ainsi, avant ce nouvel aménagement, la température de l'eau du Grand-Bain-Chaud, qui était de 51°, est descendue après le captage à 49°, et la minéralisation que

(1) Étude physique et chimique des eaux minérales et thermales de la Bourboule. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. IX, p. 90; 1862-1868.

Lecoq (1) avait trouvée de 5^{gr},996 n'était plus, lorsque j'ai fait mes analyses, que de 5^{gr},745. Je montrerai par la suite combien cette minéralisation générale s'est encore abaissée par suite des fouilles entreprises récemment dans un certain rayon de cette source, et combien il est utile de signaler ces résultats chimiques afin de les opposer à ceux fournis par l'examen des sources minérales qui existent aujourd'hui à la Bourboule.

Ces dernières sont au nombre de six et portent les noms suivants :

Source Choussy, source Perrière ou Mabru, source de la Plage, source Sedaiges, source Fenestre n° 1 et source Fenestre n° 2.

Toutes ces sources se rencontrent dans un rayon assez rapproché les unes des autres, à droite et à gauche de la rivière la Dordogne, et elles s'épanchent sur le sol avec des températures et des minéralisations très-différentes.

Deux d'entre elles méritent, du moins jusqu'à présent, une mention spéciale : ce sont les sources Choussy et Perrière qui représentent, mais avec une température plus élevée, un débit plus considérable et cependant une minéralisation un peu moindre, la source du Grand-Bain-Chaud sur laquelle les expériences de Thenard et les miennes ont porté, puis la source du Bagnassou que j'avais trouvée plus arsenicale que la précédente, quoique aussi saturée de principes minéralisateurs.

Ces sources n'accusent pas moins de 55° centigrades, c'est-à-dire 6 degrés de plus que les anciennes sources, et elles servent à alimenter deux établissements contigus et rivaux, en même temps que l'une d'elles est utilisée pour l'embouteillage et la boisson au loin. Depuis cette année, 2 mètres seulement les séparent l'une de l'autre, et comme leurs puits sont creusés à une profondeur à peu près égale, aboutissant à une même prise d'eau, on ne saurait mieux les comparer qu'à un siphon dont le niveau des branches s'abaisse ou s'élève, suivant la direction qu'on imprime à l'instrument : c'est assez dire que leur composition est absolument identique.

---

(1) *Dictionnaire des eaux minérales d'Auvergne*, par le docteur Nivet. Clermont-Ferrand, 1846, p. 181.

Comme je l'ai dit en commençant, c'est la situation toute nouvelle faite à cette eau minérale qui m'a engagé à reprendre mes premières expériences, mais au point de vue de l'arsenic seulement, et pour cela j'ai choisi le griffon de la source Perrière parce que deux dosages de résidu salin, effectués avec de l'eau puisée en 1874 et cette année, m'ont montré que, malgré les fouilles nombreuses faites dans son entourage, cette eau, dis-je, n'avait pas été modifiée sensiblement dans sa composition générale; en voici la preuve :

	Résidu salin par litre.
	gr.
Eau puisée en 1874.	5,180
— en 1876.	5,085

Disons encore qu'un troisième échantillon analysé récemment à l'École des mines a donné : 5^{gr},410 pour le griffon Perrière et 5^{gr},100 pour le griffon Choussy.

Examinons maintenant la richesse en arsenic de ces deux griffons.

Pour mes nouvelles analyses, je me suis servi, comme moyen de contrôle de mes précédentes recherches, au lieu du sulfure d'arsenic, de l'arséniate d'urane dont tous les chimistes connaissent la sensibilité en raison de sa grande insolubilité dans l'eau et de son équivalent élevé.

Le résidu provenant de l'évaporation, à une basse température, de 4 litres d'eau minérale a été placé dans un appareil à dégagement contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu, absolument privés d'arsenic. On a laissé le dégagement d'hydrogène s'opérer peu à peu pendant plusieurs heures, afin de permettre aux dernières traces d'arsenic de s'unir à l'hydrogène.

Le mélange des gaz a traversé deux tubes en U contenant de l'acide nitrique monohydraté qui a retenu tout l'arsenic en le transformant en acide arsénique. La solution de cet acide, évaporée à siccité, et le résidu redissous dans une très-petite quantité d'eau ammoniacale, a été sursaturé par de l'acide acétique et enfin additionné d'acétate d'urane. Le mélange a été placé pendant quelques instants sur un bain de sable modérément chaud, et après vingt-quatre heures on a recueilli sur un filtre le dépôt d'arséniate d'urane. Celui-ci, suffisamment lavé, a

été dissous dans l'acide nitrique, et la solution versée dans un creuset de platine taré a été évaporée, séchée et chauffée au rouge. Le produit de cette calcination m'a ainsi servi à connaître le poids de l'arsenic.

J'ai fait ainsi deux expériences en me plaçant dans des conditions identiques, et la concordance de mes résultats ne laissait rien à désirer, ainsi que le montre le tableau suivant :

	Arsenic.	Acide arsénique.	Arséniate de soude cristallisé des pharmacies.
1°	0,00475.	0,00653.	0,0177
2°	0,00488.	0,00741.	0,0212

Voici maintenant les résultats obtenus à l'Ecole des mines, avec la température et la minéralisation des sources appartenant à la Compagnie des eaux de la Bourboule :

	La Plage.	Sédaiges.	Perrière.	Fenestre n° 1.	Fenestre n° 2.
Température.	40°	30°	55°	21°	22°
Résidu salin par litre. .	5gr,4500	3gr,4800	5gr,1100	1gr,2400	2gr,1400
Arsenic métallique. . .	0 ,0042	0 ,0035	0 ,0048	0 ,0035	0 ,0040

Le dosage de l'arsenic de l'eau du griffon Choussy, exécuté par l'École des mines, en 1875, a fourni également 0,0048 de ce métalloïde.

Ainsi, toutes ces expériences dont la concordance ne pourrait être plus parfaite démontrent qu'un litre d'eau minérale des sources Perrière et Choussy renferme, en nombre rond, 5 milligrammes d'arsenic envisagé à l'état métallique; mais comme il s'y rencontre à l'état d'arséniate de soude, 1 litre de ce liquide contient 2 centigrammes d'arséniate de soude cristallisé du Codex, ce qui est l'équivalent de 2 grammes 1/2 de liqueur de Pearson, et, au point de vue de l'arsenic métallique, de 12 gouttes de liqueur de Fowler. Ce sont là des renseignements que la thérapeutique doit enregistrer pour la posologie rationnelle du médicament.

J'ai dit plus haut qu'en 1863 je n'avais trouvé, dans l'ancien Grand-Bain-Chaud, que 5milligr,35 d'arsenic au lieu de 8milligr,5 indiqués par Thenard, et que ce résultat était dû à ce que le griffon de la source avait été changé de place dans l'intervalle de nos expériences.

Il semblerait que les fouilles exécutées, en 1869, à 20 mètres environ de la source Choussy-Perrière, et en remontant vers le Rocher, ont fait retrouver l'ancienne source analysée par Thenard, car une analyse faite en 1870 par l'École des mines a signalé 7^{millig},95 d'arsenic, ce qui serait l'équivalent au point de vue physiologique de 20 gouttes de liqueur de Fowler (1).

Un fait très-important se dégage de tous les dosages entrepris à différentes époques avec les eaux de la Bourboule, c'est que malgré des fouilles plus profondes qui ont élevé d'une manière notable la température de certaines sources, la minéralisation générale a suivi une diminution très-appréciable; ainsi, on ne retrouve plus à la Bourboule des eaux donnant comme autrefois 5^{gr},74 de résidu salin comme les sources du Bagnassou et de l'ancien Grand-Bain-Chaud.

On remarque à cet égard que ce ne sont pas toujours les

---

(1) Je dois dire ici que l'eau de cette source, analysée à une année d'intervalle, et dans ces derniers temps, ne m'a pas fourni une quantité aussi élevée d'arsenic, car elle a toujours été moindre de 5 milligrammes; d'autre part, le poids de son résidu salin a varié entre 4^{gr},8 et 5^{gr},05 par litre.

Ce résultat peut tenir à deux causes : la première, aux fouilles pratiquées depuis l'année 1870 dans son voisinage, et qui ont pu modifier sa minéralisation; la seconde, aux modes différents d'analyse employés par l'École des mines et par moi.

On sait déjà que je dose l'arsenic par l'arséniate d'urane.

A l'École des mines, du moins pour l'analyse de cette source, on s'est servi du procédé de Rivot (*Traité de la Docimasie*, article Arsenic), qui consiste à recevoir sur de la porcelaine l'hydrogène arsénié provenant d'un appareil de Marsh.

On compare ensuite les taches, pour l'intensité et pour la rapidité de la production, avec celles de témoins qu'on obtient en opérant sur 1, 2, 3 milligrammes d'arsenic et en se plaçant dans des conditions identiques.

Je n'ai jamais mis ce dernier procédé à exécution, parce qu'il m'a semblé qu'en convertissant l'arsenic à l'état de combinaison à équivalent très-élevé dont je déterminerais ensuite le poids à l'aide de la balance, j'obtiendrais un résultat plus sûr qu'en évaluant à la vue, par la comparaison des taches, la proportion d'arsenic contenue dans une eau minérale.

Son auteur a, du reste, signalé que ce mode de dosage était d'autant moins approximatif, que la quantité d'arsenic était plus considérable, à ce point qu'à partir de 3 milligrammes les taches sont tellement fortes, qu'il devient assez difficile de faire la comparaison avec des taches produites par des procédés déterminés.

sources les plus minéralisées et les plus chaudes qui sont les plus arsenicales comme on pourrait le supposer *à priori*. Ainsi, en m'appuyant sur les résultats indiqués par les chimistes de l'École des mines, on voit que la source de la Plage, dans le tableau cité plus haut, qui marque 40° centigrades et qui est cependant la plus minéralisée, est un peu moins arsenicale que la source Perrière dont la température est de 55°.

Cette anomalie est encore plus sensible dans les sources dites de Fenestre 1 et 2 : ainsi, la source n° 1, qui ne contient pas plus de 1gr,24 de sels minéraux fixes et qui marque 21°, possède autant d'arsenic que la source chaude de Sedaiges qui est minéralisée par 3gr,483.

Il en est en encore de même de la source Fenestre n° 2 qui, avec une température de 22° seulement et 2gr,74 de résidu salin, a été trouvée aussi arsenicale que la source de la Plage dont la température est de 40° et la minéralisation de 5gr,45.

Les griffons Choussy et Perrière sont alimentés, pour la plus grande partie, par l'ancien Grand-Bain-Chaud dont la température était de 49° et la minéralisation de 5gr,72 : or, aujourd'hui ces deux griffons, qui ne forment par le fait qu'une seule source, accusent 55° et 5gr,1 à 5gr,2 de résidu salin par litre. Je ne parle pas, bien entendu, de l'arsenic qui, d'après mes propres analyses et celles de Thenard, y aurait diminué de plus d'un tiers. On ne peut mieux comparer maintenant les griffons Choussy et Perrière qu'au grand réservoir de l'ancien Bain-Chaud qui recevrait d'une manière permanente une nappe d'eau souterraine, non arsenicale, très-peu minéralisée, mais très-chaude.

Tous ces rapprochements autorisent à penser : 1° que depuis les fouilles entreprises autour et dans le voisinage des sources de la Bourboule, la quantité d'arsenic a subi, dans certaines de ces eaux minérales, une diminution notable ; 2° que cette quantité de métalloïde n'y est peut-être pas absolument constante ; 3° que la manière dont ces sources se chargent de sel arsenical n'est pas la même que celle qui les minéralise en totalité : quoique cette dernière proposition soit plus particulièrement du domaine de la géologie, elle est ce-

pendant assez intéressante pour que je m'y arrête plus spécia-ment.

Si le sel arsenical vient, en effet, du même lieu où les eaux se saturent de leurs principes minéraux ordinaires, comme les chlorures et les carbonates, les eaux les plus chaudes et les plus minéralisées devraient être les plus arsenicales; or, je viens de démontrer que, dans plusieurs circonstances, c'est le contraire qui a lieu.

Les sources de la Bourboule ont, à n'en pas douter, une origine géologique, ainsi que le témoigne leur haute thermalité; de plus, la nature du terrain prouve qu'elles se minéralisent au-dessous des terrains cristallisés. On sait encore que c'est par les interstices des roches granitiques et trachytiques qu'elles prennent leur direction ascensionnelle et qu'elles se rapprochent ainsi de la surface du sol; mais on observe encore qu'au sortir du granit et avant de s'épancher au dehors elles traversent une couche très-épaisse de tuf ponceux, mélangé de bancs de sable, qui provient d'un ancien lac occupant autrefois tout le bassin où sont situées les sources.

De distance en distance on rencontre dans le granit qui avoisine les sources, des dépôts de fer résinite en morceaux assez volumineux, et le tuf qui recouvre la roche, sur une étendue considérable, est très-souvent coloré en brun noirâtre par du sulfure de fer, gangue assez habituelle, comme on sait, de l'arsenic; et, en effet, si l'on place dans un appareilde Marsh une petite quantité de ce tuf, avant son contact avec l'eau minérale, on y constate sans peine l'existence de l'arsenic.

D'après cette disposition du terrain et des sources, on est conduit à supposer que si les eaux de la Bourboule sont aussi exceptionnellement riches en arsenic, c'est qu'elles empruntent, sinon la totalité, du moins une grande partie de ce métalloïde au tuf ferrugineux et arsénifère qui recouvre le granit d'où les sources émergent.

Voici une nouvelle preuve que la minéralisation arsenicale des sources de la Bourboule peut être indépendante de leur minéralisation générale.

Il y avait autrefois deux petites sources dites de la Rotonde et des Fièvres, marquant de 30 à 34°, contenant plus de

5 grammes de principes minéraux fixes et dans lesquelles j'avais indiqué 3 milligrammes d'arsenic par litre.

Depuis les derniers travaux, ces sources ont formé la source Sedaiges accusant une température de 30°, une minéralisation de 3,48 seulement et enfin une proportion d'arsenic de 3 milligrammes, d'après une analyse récente de l'École des mines.

Ainsi, tandis que la quantité d'arsenic est restée invariable dans les griffons anciens et nouveaux, la minéralisation générale a diminué sensiblement, rien que par le changement des points d'émergence.

En résumé, l'analyse chimique enseigne que toutes les fois qu'on a cherché à augmenter le volume des sources de la Bourboule on a nui sensiblement à leur minéralisation.

Voulons-nous dire par là qu'on a fait perdre à ces eaux leur caractère si précieux d'eaux arsenicales? Pas le moins du monde. Les sources Choussy et Perrière renferment encore 5 milligrammes d'arsenic métallique par litre; or, cette quantité de métalloïde suffit amplement à tous les usages que la thérapeutique réclame des médicaments de cette nature.

Mais signaler un danger n'est-ce pas le conjurer en grande partie? Or, je considérerais comme une imprudence, peut-être même comme un malheur irremédiable, si de nouveaux travaux venaient encore changer le régime des sources telles qu'elles existent aujourd'hui.

Sur la présence du zinc dans le corps des animaux et dans les végétaux; par MM. Lechartier et F. Bellamy.

De nombreuses expériences ont mis en évidence la présence du cuivre dans les animaux et dans les végétaux. Les recherches dont nous donnons un résumé prouvent que ce fait doit être étendu au zinc, comme pouvaient le faire présumer, du reste, les résultats intéressants obtenus par M. Raulin, dans la culture des mucédinées sur un sol artificiel. Nos premières constatations ont été opérées sur l'homme.

Le 5 juillet 1873, le foie d'un homme, filassier de son état, mort d'une fièvre typhoïde à l'âge de 35 ans, a été soumis à

l'analyse. Ce foie pesait 1,780 grammes. Après l'avoir coupé en morceaux, on l'a desséché dans une capsule de porcelaine et, après l'avoir mouillé avec 150 grammes d'acide sulfurique pur, on l'a chauffé jusqu'à ce qu'il fût carbonisé et qu'il ne se dégageât plus de fumée. On a obtenu 205 grammes d'un charbon brillant qui ne cédait à l'eau aucune trace de matières organiques.

On a pulvérisé le charbon dans un mortier de porcelaine et on l'a fait bouillir avec de l'eau distillée et de l'acide azotique pur. Les liquides de lavage ont été évaporés, le fer a été peroxydé par le chlore gazeux et l'on a précipité la liqueur par un excès d'ammoniaque pure. Dans la liqueur filtrée, on a chassé l'ammoniaque par la chaleur et, après l'avoir acidulée par l'acide acétique, on a fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré. Il s'est formé un précipité blanc ayant l'apparence du sulfure de zinc.

Le précipité de sulfure a été recueilli et dissous dans l'acide azotique. Dans la solution convenablement évaporée, on a obtenu soit par l'ammoniaque, soit par la potasse, des précipités blancs solubles dans un excès de réactif. L'azotate calciné dans une petite capsule de porcelaine a laissé un résidu, blanc à froid, qui devenait jaune citron quand on le chauffait. L'oxyde ainsi obtenu donnait avec l'azotate de cobalt la coloration du vert de Rinmann.

Le poids d'oxyde de zinc recueilli dans cette analyse s'est élevé à 2 centigrammes. Ce poids est un minimum attendu que le charbon ne peut être épuisé que par des lavages prolongés à l'eau et à l'acide azotique.

Le 28 juillet, le foie d'un cordonnier, mort phthisique, a été soumis à la même série d'opérations. On a obtenu un résultat identique au précédent.

Ces faits, constatés sur des hommes ayant exercé des métiers différents, n'ont pas été considérés par nous comme le résultat d'un accident. Nous en avons conclu que nous devions retrouver du zinc dans le corps des animaux domestiques qui servent de nourriture à l'homme.

Pour vérifier cette induction, 913 grammes du tissu musculaire d'un bœuf ont été traités par le procédé précédem-

ment indiqué; on a extrait 3 centigrammes d'oxyde de zinc.

Un foie de veau pesant 1,050 grammes nous a fourni un résultat analogue.

18 œufs de poule ont été durcis et débarrassés de leur coque. Dans cet état ils pesaient 1,152 grammes. Ils ont été carbonisés dans une capsule de porcelaine sans l'intervention d'aucun acide, et ils ont fourni 39 grammes d'un charbon spongieux et léger, d'où l'on a séparé 2 centigrammes d'oxyde de zinc.

Les animaux se nourrissant de végétaux, nous avons été conduits à poursuivre la recherche du zinc dans ces derniers.

La matière végétale a été desséchée et carbonisée directement, en l'absence de tout acide. Le traitement du charbon par l'acide azotique et la série des opérations suivantes ont été les mêmes que pour les charbons d'origine animale. Seulement le manganèse que l'on retrouve constamment avec le fer et le zinc rend la séparation de ce dernier métal plus pénible et plus délicate. Pour ne pas prolonger les traitements des charbons à l'acide azotique, nous les avons incinérés au moufle après le premier lavage; nous avons encore retrouvé du zinc dans les cendres. Nous avons toujours opéré sur 500 grammes à 1 kilogramme de graine ou sur un poids de feuilles, de tiges ou de racines donnant environ 500 grammes de matières sèches.

Nous avons trouvé du zinc dans les graines de blé, de maïs américain, d'orge, de vesces d'hiver et de haricots blancs de Naples.

Quand on a soumis les betteraves, les tiges de maïs, le trèfle vert et sa graine à la même série d'opérations, le sulfure séparé par l'hydrogène sulfuré n'a été ni assez pur ni assez abondant pour que nous ayons pu reproduire l'ensemble des réactions que nous avons jugées nécessaires pour caractériser le zinc. En conséquence, si ces végétaux contiennent du zinc, nous pouvons dire que la proportion en est beaucoup plus faible que dans les graines citées plus haut.

Dans de semblables recherches, les chimistes doivent prendre de grandes précautions pour faire disparaître les doutes qui doivent naître dans leur esprit. Le zinc ne pourrait-il pas être apporté par l'eau distillée, par les réactifs ou même par la flamme du gaz léchant d'abord les supports et les brû-

leurs en laiton? (Cette dernière objection a été faite aux expériences qui ont eu pour résultat de découvrir la présence du cuivre dans les graines de certains végétaux.) Nous avons répondu à ces objections de la manière suivante :

L'eau dont nous nous sommes servis a été distillée deux fois, d'abord dans un alambic en cuivre étamé, et ensuite dans un appareil en verre. On s'est assuré, par l'analyse, que le résidu de la distillation de 12 litres d'eau ne contenait pas de zinc.

L'acide sulfurique employé a subi une distillation spéciale. D'ailleurs, à la suite des carbonisations faites sans acide sulfurique, du zinc a été retrouvé dans les œufs et dans diverses graines.

L'acide nitrique et l'ammoniaque ont subi une analyse spéciale au point de vue de la recherche du zinc. De plus, en traitant un charbon déjà épuisé par des poids d'eau, d'acide nitrique et d'ammoniaque, égaux à ceux qui étaient employés d'ordinaire, on n'a pas séparé de sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré.

Enfin nous avons dû aussi rester convaincus que le zinc n'était apporté ni par les supports, ni par les fourneaux à gaz, attendu que les betteraves, les tiges de maïs, le trèfle vert ont subi des traitements plus longs que les autres matières analysées ; ces substances ont été chauffées sur les mêmes fourneaux et placées sur les mêmes supports, dans le même laboratoire; les liqueurs ont été évaporées dans les mêmes étuves. Les résultats négatifs obtenus dans ces divers cas ont dû nous faire écarter cette dernière cause d'erreur.

En résumé, nous sommes conduits aux résultats suivants : Dans le foie de l'homme et, par suite, dans le reste de son organisme, il existe du zinc. Ce fait n'est pas accidentel, attendu que le même métal se retrouve dans le foie de veau, dans la chair du bœuf, dans les œufs de poule et les graines de blé, d'orge, de maïs, de haricots et de vesces d'hiver.

Ces faits ont-ils une généralité complète et s'appliquent-ils à tous les terrains? C'est une question qui sera l'objet d'un travail spécial.

Quoi qu'il en soit, les faits précédents ont déjà une grande importance, même au point de vue des recherches toxicologi-

ques ; et il ne suffirait plus de reconnaître la présence de très-petites quantités de zinc, soit dans le foie d'un homme, soit dans les matières contenues dans son estomac ou dans ses intestins pour conclure à un empoisonnement.

Sur la transformation du sucre cristallisable en glucose inactif dans les sucres bruts de canne ; par M. U. Gayon.

Les récentes observations de M. Müntz et de MM. Aimé Girard et Laborde ont définitivement établi que le sucre réducteur contenu dans les sucres bruts de canne est un glucose inactif sur la lumière polarisée.

La proportion de ce glucose est très-variable avec les différents sucres bruts ; il était intéressant de rechercher si, pour un même sucre, elle variait avec le temps.

Les négociants et les raffineurs savent que, généralement, des sucres bruts, entassés dans un lieu humide, perdent de leur richesse au bout de quelques semaines. M. Dubrunfaut a remarqué qu'une mélasse, abandonnée dans son laboratoire, avait gagné, après un an de conservation en bocal bien clos, 2,85 p. 100 de sucre incristallisable, et qu'elle avait perdu 5,16 p. 100 de sucre cristallisable (*le Sucre*, t. I, p. 197). Quant aux sucres bruts, il considère comme fort probable que tous s'altèrent sous l'influence du temps, même étant conservés sous le petit volume qu'ils offrent dans les échantillons types des boîtes administratives (*ibid.*, p. 430).

Il résulte de mes observations que, comme les mélasses, les sucres bruts de canne perdent, avec le temps, du sucre cristallisable et gagnent du sucre incristallisable.

Les analyses suivantes ont été faites avec des sucres laissés à la température ordinaire dans des flacons bouchés, qui contenaient 80 à 100 grammes de matière, et dans des tubes scellés à la lampe :

Origine des sucres.	Eau à l'origine.	Durée de l'expérience.	Perte en sucre cristallisable.	Gain en sucre incristallisable.	Perte de rendement au raffinage.
Mayotte.	6,12 p. 100	286 jours	1,55 p. 100	1,90 p. 100	5,35 p. 100
La Guadeloupe.	8,38 »	161 »	3,40 »	5,82 »	15,04 »
La Guadeloupe.	3,62 »	98 »	1,00 »	1,42 »	3,84 »
		157 »	3,30 »	3,74 »	10,78 »

Le rendement est calculé, abstraction faite des cendres, avec le coefficient 2 pour le glucose, le seul que nous considérions ici.

Les tubes scellés doivent être ouverts avec précaution, car la pression intérieure augmente, sans doute par suite de la formation d'acide carbonique.

Le dernier sucre du tableau précédent a été mis en expérience le 17 mars, analysé le 23 juin, puis le 21 août. Donc, pendant l'été, la production de glucose a été plus forte que durant le printemps. Les sucres peu humides, et par conséquent très-riches, n'éprouvent pas d'altération sensible. La chaleur et l'humidité favorisent donc la transformation qui nous occupe. Aussi, lorsque les navires qui apportent le sucre des colonies ont reçu des coups de mer, le sucre arrive très-avarié. La température de la cale s'est élevée pendant la traversée ; une véritable fermentation s'est produite, avec dégagement d'acide carbonique.

J'ai prélevé moi-même des échantillons dans des sacs peu avariés et dans des sacs très-avariés contenant le même sucre au départ ; voici les différences observées :

Origine du sucre.		Eau.	Sucre cristallisable.	Glucose.	Rendement au raffinage.
		p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
La Réunion. . .	Sac peu avarié.	1,58	95,00	1,32	92,36
	Sac très-avarié.	2,07	93,00	1,59	89,82
La Guadeloupe. .	Sac peu avarié.	0,68	97,50	0,62	96,26
	Sac très-avarié.	2,58	90,50	4,79	80,92
Maurice.	Sac non avarié.	2,40	93,50	1,31	90,88
	Sac avarié. Centre .	3,12	87,00	4,75	77,50
	Sac avarié. Surface.	5,95	83,00	6,18	70,64

On voit que le rendement a varié de 20 p. 100 dans le sucre de Maurice ; les variations seraient encore plus grandes si l'on tenait compte des cendres, car, partout où pénètre l'eau de mer, elle augmente le poids des matières minérales. On voit aussi combien est grande l'influence de l'humiditié, car la transformation du sucre est pour ainsi dire proportionnelle à la quantité d'eau qu'il absorbe.

D'autres exemples donnent en outre la mesure de l'altération du sucre depuis le départ de la colonie. On trouve, en

effet, dans certains sacs, des mottes de grosseur variable, que l'humidité n'a pas atteintes, et qui n'ont éprouvé aucune modification apparente; elles peuvent, dès lors, être considérées comme représentant à très-peu près l'état initial du sucre; c'est à elles qu'il faut comparer les autres parties du chargement.

Dans neuf analyses de sucres de la Guadeloupe et de Maurice, la quantité de sucre cristallisable a varié de 80 à 97,50 p. 100 et le glucose de 1,04 à 9,36 p. 100. Dans les sucres très-avariés, le rendement a été abaissé de plus de 25 p. 100.

La transformation précédente n'est point due à l'acidité des sucres, car les échantillons analysés n'ont donné, avec du papier de tournesol très-sensible, qu'une réaction extrêmement peu acide ou même nulle. Elle paraît due, au contraire, à une véritable fermentation, sur laquelle j'espère appeler bientôt l'attention de l'Académie.

Substitution de la chlorophylle aux sels de cuivre, employés ordinairement dans la préparation et la conservation des fruits et des légumes verts; par M. A. Guillemare.

Quand on veut conserver des légumes par le procédé Appert, on les soumet à deux opérations distinctes. Dans la première, dite *blanchissage*, on immerge, pendant cinq minutes environ, le produit dans de l'eau bouillante, puis on le plonge brusquement dans de l'eau froide. Dans la seconde, dite *ébullition*, on introduit dans des flacons en verre, et mieux encore dans des boîtes de fer-blanc, le légume blanchi comme nous venons de le dire, et on le soumet à l'action de l'eau portée à une température moyenne de 110°. Or cette température détruit la chlorophylle du légume et dénature son aspect. Il est vrai que l'on y remédie partiellement en ajoutant à l'eau du blanchissage, du sulfate de cuivre.

La communication que j'ai l'honneur de faire à l'Académie, en mon nom et en celui de mon collaborateur M. F. Lecourt, a pour but d'établir que les sels de cuivre peuvent être remplacés avantageusement, à tous égards, et en particulier au

point de vue de la coloration, par l'emploi exclusif de la chlorophylle extraite de végétaux alimentaires. Cette substitution s'appuie sur des faits observés depuis quatre ans et que je puis résumer comme il suit :

1° La chlorophylle du légume disparaît par l'ébullition, d'une façon d'autant plus rapide et plus complète, qu'elle s'y trouve en plus faible quantité.

2° La fibre végétale du légume, la matière féculente qu'elle renferme, mises pendant le blanchissage en contact avec de la chlorophylle solubilisée, s'en sature vers 100°.

3° Les légumes à demi ou complétement saturés de chlorophylle, pendant l'opération du blanchissage, conservent et retiennent désormais, pendant l'ébullition, cette belle matière verte.

Ces faits une fois constatés, voici la marche que nous avons adoptée pour en faire l'application à la question actuelle. Nous traitons des épinards, ou bien encore le feuillage de légumineuses, par des lessives de soude caustique. La liqueur ainsi obtenue nous donne, avec l'alun ordinaire, une laque de chlorophylle, que nous lavons soigneusement, afin de la débarrasser du sulfate de soude. Pour solubiliser cette laque, nous avons recours aux phosphates alcalins et alcalino-terreux. Nous obtenons ainsi un composé soluble, assez instable, dans lequel entrent de la chlorophylle, de l'alumine et de la soude phosphatée. Cette liqueur est ajoutée au blanchissage : elle cède sa chlorophylle au légume, qui en retient d'autant plus que le contact est plus prolongé. La mise en boîtes et l'ébullition se continuent de la façon ordinaire.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un flacon contenant des petits pois qui ont subi le blanchissage dans de l'eau naturelle, puis une ébullition à 117°, pendant le temps nécessaire pour assurer leur conservation : ils ont perdu leur chlorophylle. Un autre flacon contient des petits pois qui ont été à demi saturés de chlorophylle pendant le blanchissage; ils ont également subi une ébullition à 117°, simultanément avec les premiers; ils ont gardé une teinte verte, comparable à celle des petits pois traités par le cuivre. Enfin un autre flacon contient les mêmes légumes, préalablement saturés complétement de

chlorophylle pendant l'opération du blanchissage; ils ont également subi une ébullition à 117° : ils présentent une nuance qui ne me paraît pas pouvoir être atteinte avec le cuivre; en outre, ils n'ont pas cette saveur astringente et métallique que l'on connaît aux conserves traitées par la couperose bleue.

Nous obtenons, par les mêmes moyens, des résultats semblables pour les haricots, les flageolets, et les fruits tels que prunes, concombres, etc., etc.

En résumé, le petit pois contient trop peu de chlorophylle : nous lui en ajoutons, que nous prenons dans la tige qui le porte, ou bien encore dans le feuillage qui l'abrite, dans les plantes alimentaires qui l'entourent. Il devient ainsi apte à résister aux températures les plus élevées que nécessite sa conservation.

Le traitement chimique de matières organiques destinés à l'alimentation exige, on le conçoit sans peine, des soins minutieux, des tours de main dont la description ne peut trouver place dans cette note. Mais nous espérons être en mesure d'effectuer, devant la Commission nommée par l'Académie des sciences, une série d'expériences, faites sur une assez grande échelle pour qu'on puisse les considérer déjà comme des opérations industrielles.

Sur un procédé de solidification du sulfure de carbone;
par M. Mercier.

En traitant les huiles, surtout les huiles siccatives, par le protochlorure de soufre en faible proportion, on transforme ces huiles en une matière sulfurée solide ayant à peu près l'élasticité du caoutchouc et possédant une transparence parfaite.

Si, au moment du mélange, on ajoute un liquide volatil, soluble dans l'huile, tel que la benzine, l'huile de pétrole ou le sulfure de carbone, la solidification de l'huile s'effectue de même, et en même temps le liquide volatil se trouve emprisonné comme dans un réseau, dont il ne s'échappera plus ensuite que lentement.

D'après plusieurs expériences répétées, le mélange peut renfermer jusqu'à 70 p. 100 de sulfure de carbone. On obtient alors une matière gélatineuse ayant l'apparence et la consistance de la gelée de coing. La solidification de 400 grammes s'opère en une heure et demie; la température s'élève de 3°. Cette masse solide s'allume difficilement au contact d'une allumette enflammée, le sulfure de carbone brûle seul, l'huile noircie reste comme résidu. Elle peut être chauffée à 100° sans subir trace de fusion. A 160° elle fond en une matière noire qui ne s'enflamme pas facilement.

L'huile qui paraît le mieux se solidifier est l'huile de lin, surtout celle qui est rendue siccative par un traitement à chaud avec la litharge ou le peroxyde de manganèse. L'huile de lin, ainsi solidifiée, se gonfle dans le sulfure de carbone, à la manière du caoutchouc, sans paraître former une véritable dissolution.

Si, dans la préparation de ce corps, on augmente la proportion de chlorure de soufre, la matière se colore de plus en plus en s'échauffant et perd du sulfure de carbone; par cette sorte de vulcanisation le mélange prend l'aspect de la corne, mais il est fragile, se réduit en poudre sous les doigts et en même temps il perd la plus grande partie de son sulfure de carbone : la perte se faisant par la surface, celle-ci s'accroît par la division de la matière.

Si la solidification est opérée avec moins de 10 p. 100 de chlorure de soufre, la matière produite est collante, ne peut se pulvériser, et dans cet état perd difficilement le sulfure de carbone qu'elle renferme.

Le mélange renfermant 70 p. 100 de sulfure de carbone, ayant été enfoui dans la terre d'un jardin à 20 centimètres de profondeur, a perdu, en moins de deux jours, 54 p. 100 de son poids, puis 59 p. 100 en trois jours. La matière ayant subi comme une dévitrification est devenue opaque sur une partie de son épaisseur, plus poreuse, et par suite paraît devoir encore perdre du sulfure de carbone.

Le mélange, placé dans le laboratoire, a perdu :

Après 24 heures.	24 p. 100 de son poids.
— 48 —	26 —
— 72 —	27 —

puis la perte a été peu sensible les jours suivants; la matière est devenue plus dure sans devenir opaque.

Si l'on introduit dans un tube barométrique du sulfure de carbone, puis dans un autre tube des fragments d'huile solidifiée renfermant 70 p. 100 de sulfure de carbone, la dépression observée dans la colonne du premier tube est, à 19°, de 282 millimètres, tandis qu'elle est de 218 dans la seconde colonne. Dans le premier cas la dépression se fait de suite, mais lentement dans le second cas.

Dans la réaction du chlorure de soufre sur l'huile, il se forme de l'acide chlorhydrique que l'on peut saturer en ajoutant, au moment où l'on fait le mélange, 10 p. 100 de chaux carbonatée ou éteinte.

Sur les propriétés de la résorcine; par M. L. Calderon (1).

1. Ayant pu disposer d'une assez grande quantité de résorcine, je me suis proposé de déterminer ses propriétés physiques et chimiques, en commençant par les premières.

2. La résorcine commerciale, préparée au moyen du phénolsulfate, se présente ordinairement sous la forme d'une masse brune, humide, qui possède une forte odeur de phénol et se trouve souvent souillée par des matières goudronneuses, et quelquefois aussi par de l'acide sulfovinique et de l'huile de vin. Le meilleur procédé de purification consiste à traiter la

(1) La résorcine, $C^{12}H^6O^4$, est un homologue inférieur de l'orcine, $C^{14}H^8O^4$. On sait que ce dernier corps a été découvert par Robiquet, en 1829, *Journal de pharmacie,* t. XXI, p. 269) dans le *Variolaria dealbata*. Il existe aussi dans plusieurs lichens et on l'extrait facilement de l'érythrite. L'orcine hydratée cristallise en prismes clinorhombiques incolores, fond à 59°, bout à 280-287° et se sublime en longues aiguilles d'un blanc éclatant; elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine.

La résorcine a été découverte par MM. Hlasiwetz et Barth en faisant fondre le galbanum, l'asa-fœtida, la gomme ammoniaque ou le sagapenum avec de la potasse. On la prépare ordinairement avec la résine de galbanum. Elle cristallise en prismes ou en tables incolores, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle colore en violet foncé le perchlorure de fer, réduit l'azotate d'argent en présence de l'ammoniaque et donne un grand nombre de dérivés.

P.

matière par l'eau et une petite quantité de lessive de soude. On ajoute une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour neutraliser complétement, on agite avec de l'éther, qui l'abandonne sous la forme de gros cristaux pesant quelquefois plusieurs grammes.

3. Quoique la forme de ces cristaux ait été étudiée déjà par M. Groth, j'ai cru utile d'en faire l'objet d'une nouvelle recherche. Ils appartiennent au système orthorhombique et présentent les combinaisons : ∞ P(110), P$\breve{\infty}$(101), souvent aussi ∞ P(110), ∞ P $\breve{2}$ (120), P$\breve{\infty}$(101); je n'ai pas trouvé dans mon échantillon l'hémimorphie signalée par M. Groth : cela peut tenir à la nature du dissolvant et à la température à laquelle se sont formés les cristaux.

4. La résorcine fond à 118°, point de fusion supérieur de 19° à celui qu'on admet ordinairement. A 90°, elle donne des vapeurs appréciables et bout à 276°,5, sous la pression de 759,7, et entre 200 et 210°, sous la pression de 7 millimètres. Si l'on fond la matière dans une cornue et si l'on chauffe vers 220 ou 230°, en faisant passer à travers le liquide un courant d'acide carbonique, ou si l'on chauffe entre 140 et 150° pour sublimer la matière, on peut condenser dans le récipient des petits cristaux d'un blanc de neige, extrêmement fins et qui présentent au microscope polarisant le phénomène de la polarisation lamellaire, mais dans lesquels je n'ai pu reconnaître la direction des extinctions, et dont je n'ai pu par conséquent fixer le système cristallin. La résorcine chauffée à 300° se décompose en laissant un résidu charbonneux.

5. La *densité de vapeur* ne peut donc pas être fixée par les procédés ordinaires. Cependant, en employant un procédé appliqué, il y a dix ans, par M. Berthelot, pour la détermination de la densité de vapeur du *copahuvène*, qui consiste à diminuer la pression au moyen d'une trompe pneumatique à l'intérieur du ballon de l'appareil de M. Dumas, j'ai pu obtenir les résultats que voici :

		T	H
Première expérience. . .	3,918	240°	0m,018
Deuxième expérience. . .	3,806	250	0,08
Moyenne.	3,862	Calculée. .	3,8078

6. La *densité de la matière solide* a été déterminée par le procédé du flacon sous une couche de sulfure de carbone, dans lequel la résorcine est tout à fait insoluble; j'ai trouvé :

	0°	15°
Matière solide cristallisée.	1,2728	1,2717

Le coefficient de dilatation de la matière solide est 0,00007868 entre zéro et 15°; son volume moléculaire est par conséquent :

A zéro.	86,43
A 15°.	86,51

7. Dans le but de comparer son volume moléculaire avec celui du phénol et celui de la benzine, j'ai cherché, au moyen du flacon à densité, les *densités* de la matière *liquide* aux températures comprises entre son point de fusion et 178°. J'ai obtenu les résultats suivants :

Températures.	Densités.	Volumes moléculaires.
118°.	1,1923	92,26
130.	1,1862	92,73
136.	1,1812	93,125
145.	1,1738	93,71
150.	1,1691	94,09
165.	1,1556	95,189
170.	1,1503	95,627
178.	1,1435	96,196

Les densités obtenues de cette façon décroissent régulièrement et coïncident sensiblement avec la courbe des densités calculées au moyen du coefficient de dilatation obtenu au moyen de deux densités extrêmes, et aussi par l'observation directe de l'augmentation de volume. Ce coefficient de dilatation est égal à 0,0007144 entre 118 et 178°.

S'il était permis de prolonger ce tableau jusqu'à zéro, on trouverait :

	Densité à zéro.	V_m.
Résorcine solide. . .	1,2728	86,43
Résorcine liquide. . .	1,2923	85,13
	Différence. . .	1,30

Par conséquent, le volume moléculaire éprouverait une dilation de 1,3 par le passage de l'état solide à l'état liquide.

Le volume moléculaire de la résorcine $C^{12}H^6O^4$ à la tempé-

rature de l'ébullition, 276°, serait 103,17, nombre à peu près identique avec le volume moléculaire du phénol $C^{12}H^{6}O^{2}$, calculé de même au point d'ébullition suivant la convention de H. Kopp, soit 103,6. Cependant ce dernier surpasse de 7,6 celui de la benzine $C^{12}H^{6}$, soit 96,0.

La différence de composition $C^{12}H^{6}O^{2}O^{4}$ — $C^{12}H^{6}O^{2}$ étant la même que $C^{12}H^{6}O^{2}$ — $C^{12}H^{6}$, on voit que cette différence ne répond pas à celle des volumes moléculaires.

La comparaison faite à une même température, telle que 100° donne :

	Densités.	V_m.
Benzine.	0,7938	98,26
Phénol.	1,0128	92,9
Résorcine.	1,2076	91,09

Ici encore le phénol et la résorcine ont des volumes très-voisins et fort différents de la benzine.

La résorcine se dissout dans l'eau en produisant un abaissement de température sensible. 100 grammes d'eau dissolvent à peu près (je dis à peu près, à cause de la difficulté de déterminer par évaporation le poids de la résorcine dissoute) :

A 0°.	86,4
A 12,5.	147,3
A 30,0.	228,6

Ce travail, que je continue, a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Action du sulfate de chaux sur les sulfates alcalins; par M. A. Ditte.

1. *Sulfate de chaux et sulfate de potasse.* — Quand on mélange du gypse en poudre fine avec une dissolution concentrée et froide de sulfate de potasse, les deux sels se combinent presque immédiatement. Si au fond d'un vase cylindrique on place une couche de gypse de 4 à 5 millimètres d'épaisseur,

puis au-dessus 20 à 25 centimètres d'une dissolution saturée à froid de sulfate de potasse, le tout se prend en une masse solide après quelques instants d'agitation. Il se produit de belles paillettes blanches, nacrées, formées elles-mêmes par des groupes d'aiguilles fines, transparentes et qui rayonnent d'un même point. Ces cristaux forment une sorte de réseau qui enveloppe le liquide dans ses mailles, si bien qu'on peut retourner le vase sans rien renverser. Quand le sulfate de potasse est en très-grand excès, la masse ne fait pas prise, quoique le gypse augmente énormément de volume : il reste alors une couche de liquide au-dessus du volumineux précipité constitué par les cristaux. La réaction est la même, quoique un peu plus lente, quand, au lieu de gypse naturel, on prend du sulfate de chaux pur artificiel.

L'eau du gypse ne joue d'ailleurs ici aucun rôle. L'anhydrite, le plâtre calciné pendant plusieurs heures au rouge vif, donnent exactement les mêmes résultats, et malgré leur solubilité très-faible avec la même rapidité.

Les cristaux qui se produisent dans cette circonstance sont une combinaison des deux sels, sulfate de chaux et sulfate de potasse, dans les proportions que leur assigne la formule

$$3SO^3, 2CaO, KO, 3HO \text{ ou } 2(SO^3, CaO)(SO^3, KO)3HO.$$

Les cristaux de sulfate double sont des aiguilles prismatiques, terminées le plus souvent par un biseau; ce sel est décomposé par l'eau, même froide, qui enlève peu à peu tout le sulfate de potasse. J'ai étudié ailleurs avec détails les circonstances de cette décomposition.

Si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique au mélange des deux sulfates et qu'on fasse bouillir la liqueur, le sulfate de chaux se rassemble au fond du vase, sous la forme d'une poudre blanche, qui, après vingt-quatre ou quarante-huit heures de repos, est transformée tout entière en cristaux bien nets. Ce sont des prismes transparents aplatis, terminés par un biseau ou par une base perpendiculaire aux arêtes latérales; ils sont représentés par la formule

$$2SO^3, CaO, KO, HO \text{ ou } (SO^3, CaO)(SO^3, KO)HO.$$

2. *Sulfate de chaux et sulfate de rubidium.* — La réaction

e[illegible]ctement la même qu'avec le sulfate de potasse; la liqu[illegible]e prend en masse par suite de la formation d'un sel doubl[illegible]aiguilles transparentes groupées en étoiles et fusibles au roug[illegible]elles sont décomposées par l'eau et contiennent :

$$[illegible]O^3, 2CaO, RbO, 3HO \text{ ou } 2(SO^3, CaO)(SO^3, RbO)3HO.$$

3. *S[illegible]ate de chaux et sulfate d'ammoniaque.* — La combinaison [illegible] sulfate de chaux avec le sulfate d'ammoniaque pris en dis[illegible]ution très-concentrée n'a lieu qu'au bout de plusieurs jour[illegible]e gypse se transforme en aiguilles très-brillantes que l'ea[illegible]roide décompose immédiatement en enlevant le sel am[illegible]niacal, et qui, pour cette raison, sont difficiles à purifier de[illegible]ur eau mère. Ce sont de longues aiguilles à quatre pans, is[illegible]es les unes des autres et qui ont pour formule

$$2SO^3, CaO, AzH^4O, HO \text{ ou } (SO^3,CaO)(SO^3AzH^4O) HO,$$

[illegible]nalogue à celle de l'un des sels doubles donnés par le sulfate [illegible]e potasse.

Le sulfate de soude et le sulfate de lithine en dissolution saturée ne se combinent pas dans cette circonstance avec le sulfate de chaux, même après plusieurs mois de contact; il en est de m[illegible]e du sulfate de magnésie et du sulfate de thallium.

A[illegible]on de l'hydrosulfite de soude sur l'hématosine du sang; par M. P. Cazeneuve.

Si [illegible] laisse en contact, à l'abri de l'air, des copeaux de zinc [illegible]t une [illegible]olution de bisulfite de soude à 30°, étendu de deux fois s[illegible] volume d'eau, on obtient la transformation du bisulfite [illegible] soude en hydrosulfite $SO(NaO,HO)$ qui devient $S(N$[illegible]$HO)$, corps très-avide d'oxygène, qui redevient, en prés[illegible]e de $O,SO(NaO,HO)$. On doit ces notions à M. Schüt[illegible]ger. Ce chimiste a reconnu aussi que les sels de cuivre étaient réduits par l'hydrosulfite, que l'indigo était décoloré, que l'oxyhémoglobine passait sous l'influence de cet agent à l'état d'hémoglobine réduite.

En faisant réagir l'hydrosulfite sur le produit de dédouble-

ment de l'hémoglobine, appelé *hématosine* par M. Chevreul (et depuis *hématine* par les auteurs allemands), nous avons obtenu le résultat suivant. On fait, avec l'eau distillée bouillie, une solution alcaline d'hématosine à la faveur de l'ammoniaque. On verse cette solution dans une auge propre à l'examen spectroscopique, On reconnaît la bande caractéristique des solutions alcalines d'hématosine. Si, maintenant, on ajoute à cette solution une ou deux gouttes d'hydrosulfite, nous voyons instantanément *la teinte dichroïque de la solution alcaline disparaître et être remplacée par une teinte rouge vermeil, qui pourrait être confondue avec la couleur d'une solution d'oxyhémoglobine.*

Au spectroscope, nous constatons une absorption générale de toutes les couleurs du spectre, à l'exception du rouge, qui reste entièrement respecté. Cette absorption générale est graduée. En faisant porter le 100 micrométrique du spectroscope de Duboscq sur la raie du sodium, nous constatons une pénombre de 95 à 150. A partir de 150, l'absorption est complète. Au sein de cette large pénombre, nous constatons deux bandes : l'une très-foncée est à cheval sur 110 et va sensiblement de 108 à 115; l'autre, moins foncée que la précédente, va de 121 à 128. Ce spectre, comme on le voit maintenant, est tout à fait différent du spectre de l'hématosine alcaline, caractérisée par une bande qui va de 90 à 100.

Il suffit d'agiter à l'air cette solution d'hématosine réduite pour voir réapparaître la teinte dichroïque primitive. Toutefois, la bande (90-100) ne réapparaît pas avec l'intensité primitive. Si l'action de l'hydrosulfite est prolongée, cette bande, après agitation à l'air, ne réapparaît même pas du tout.

Il faut éviter d'ajouter, dans cette opération un excès d'hydrosulfite qui, même en présence d'un excès d'ammoniaque, détermine la formation d'un précipité floconneux rouge, qui trouble la réaction. Nous poursuivons l'étude de ce précipité.

Cette action de l'hydrosulfite sur l'hématosine (ou hématine) peut être précieuse en médecine légale pour achever de caractériser le sang.

Il suffit de traiter la tache de sang soupçonnée par l'eau ammoniacale et de constater au spectroscope l'action de l'hy-

drosulfite alcalin. Nous avons reconnu que des solutions étendues d'hématosine, qui donnent à peine la bande de 90 à 100, donnent d'une façon très-nette la bande de l'hématosine réduite, qui va de 108 à 115.

Sur un fait singulier de production de chaleur;
par M. J. Olivier.

L'expérience suivante prouve que le calorique, dans certaines circonstances, ne se propage pas dans les métaux de proche en proche, comme cela arrive dans la plupart des cas.

Une barre d'acier carrée, d'environ 15 millimètres de côté et de 70 à 80 centimètres de longueur, est saisie fortement par les deux mains de l'opérateur, l'une des mains étant placée au centre de la barre et l'autre à une extrémité. L'extrémité libre est présentée et appuyée fortement contre une meule d'émeri tournant très-rapidement. Au bout de quelques minutes l'extrémité frottée s'échauffe considérablement, la main placée au centre de la barre n'éprouve pas de sensation de chaleur, tandis que celle placée à l'extrémité est fortement chauffée, et l'opérateur est obligé de lâcher. Ce fait m'a paru assez intéressant pour être signalé aux physiciens.

Recherches sur l'eugénol et ses dérivés; par MM. Cahours et Wassermann. — L'essence de girofle contient un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$, et une essence oxygénée désignée sous le nom d'*acide eugénique* et à laquelle M. Cahours a donné le nom d'*eugénol* $C^{20}H^{12}O^{4}$, à cause de ses caractères qui la rapprochent du phénol et du benzol. Pour séparer ces deux principes, on soumet l'essence de girofle rectifiée à l'action d'une solution de potasse, on distille avec de l'eau la masse cristalline qui s'est formée. L'hydrocarbure liquide se condense dans le récipient sous la forme d'une huile incolore et le résidu est traité par un acide minéral pour mettre l'eugénol en liberté.

L'eugénol a été étudié par plusieurs chimistes. Lorsqu'il est

purifié, il présente les caractères suivants : il est incolore, oléagineux, bouillant à 247°,5 d'une densité à 0° de 1,0779. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, colore le chlorure ferrique en bleu et donne, avec la potasse, la soude, la baryte et la strontiane, des sels cristallisés. On représente cette substance par la formule $C^{20}H^{12}O^{4}=C^{12}H^{3}\begin{cases}HO^{2}\\C^{2}H^{3}O^{2}\\C^{6}H^{5}\end{cases}$

Lorsqu'on fait agir en vase clos, d'après le procédé de M. Cahours, l'iodure d'éthyle sur l'eugénate de potasse, il se forme de l'*éthyleugénol* ou *eugénéthyle* $C^{24}H^{16}O^{4}=C^{12}H^{3}\begin{cases}C^{4}H^{5}O^{2}\\C^{2}H^{3}O^{2}\\C^{6}H^{5}\end{cases}$ qui constitue un liquide incolore, limpide, bouillant à 240°, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, très-soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther. Suivant M. Wassermann, on peut l'obtenir sans pression, il bout à 254° et a une densité à 0° de 1,026. Le résidu de la rectification de l'éthyleugénol dépose au bout d'un certain temps des cristaux fusibles à 125°, volatils, ayant la même composition que l'éthyleugénol et qui seraient par conséquent un polymère de ce corps. L'éthyleugénol soumis à une action oxydante donne un corps que M. Wassermann nomme *éthométhoxybenzoïque*, $C^{20}H^{12}O^{8}$, qui cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'acool et dans l'éther, insolubles dans l'eau froide, fusibles à 190° et sublimables. Cet acide chauffé à 120° en tubes scellés, avec de l'acide iodhydrique, donne naissance à de l'acide protocatéchique et à un mélange d'iodures d'éthyle et de méthyle. Dans la préparation de cet acide, l'auteur a obtenu des cristaux solubles dans l'eau bouillante et ayant l'odeur de vanille.

Dans une note présentée à la Société chimique de Paris, le 19 janvier 1877 (1), M. Wassermann a montré que l'eugénol transformé en éther méthylique, puis traité par le brome en solution éthérée, fixe trois atomes de brome et fournit un dérivé cristallisé. Deux atomes de brome peuvent être éliminés en faisant agir le zinc sur la solution alcoolique bouillante du corps

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVII, p. 147.

bromé; on obtiendrait ainsi du *méthyleugénol monobromé* sous la forme d'un liquide incolore, bouillant vers 85°. M. Wassermann avait obtenu antérieurement, avec l'éthyleugénol, deux produits bromés tout à fait analogues aux précédents. L'un cristallise en belles aiguilles soyeuses, fusibles à 80°; l'autre, le composé monobromé, $C^{24}H^{15}BrO^4$, en prismes rhomboïdaux, fusibles à 48°.

Pour obtenir la série des eugénols résultant de la substitution des divers homologues de l'éthyle à l'hydrogène de l'eugénol normal (1), M. Cahours a fait agir en vase clos les iodures des divers radicaux alcooliques sur l'eugénol potassé en présence d'une petite quantité d'alcool. Il a pu ainsi se procurer les différents homologues supérieurs de l'éthyleugénol.

I. *Propyleugénol* $C^{26}H^{18}O^4$.— On obtient ce composé en chauffant dans un ballon scellé à la lampe un mélange de 100 parties d'eugénol, de 100 parties d'iodure de propyle et de 35 parties d'hydrate de potasse dissous dans de l'alcool concentré. Ce mélange laisse déposer de l'iodure de potassium. En traitant le contenu du ballon par l'eau, il s'en sépare une huile pesante qu'on soumet à l'action d'une solution de potasse, afin d'enlever l'eugénol qui n'a pas réagi. Le propyleugénol, lavé et séché, passe à la distillation entre 260 et 270°. Lorsqu'il est rectifié, il est limpide, mobile, bouillant entre 263 et 265°. de couleur légèrement ambrée, d'une odeur qui rappelle un peu celle du girofle, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 1,0024 à 16°. Délayé dans l'eau chaude et agité avec une solution étendue de permanganate de potasse, le propyleugénol s'oxyde et donne naissance au sel de potasse d'un acide particulier qu'on peut isoler par l'acide chlorhydrique. Cet acide, qui n'est autre que le *dérivé propylé* de l'acide méthylprotocatéchique, cristallise en beaux prismes jaunâtres. L'analyse de ce produit conduit à la formule $C^{22}H^{14}O^8$.

II. *Isopropyleugénol* $C^{26}H^{18}O^4$. — On le prépare, comme le précédent, avec l'iodure d'isopropyle. Il bout entre 252 et 254°.

III. *Butyleugénol* $C^{24}H^{16}O^8$.— C'est un liquide de couleur am-

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIV, p. 15.

brée, qui bout entre 272 et 274°. Sa densité est de 0,985 à 15°. Se prépare comme le précédent. Le permanganate de potasse le transforme en *acide méthylbutylprotocatéchique*.

IV. *Amyleugénol* $C^{30}H^{22}O^{4}$. — On le prépare comme les précédents avec l'iodure d'amyle. Il est liquide, de couleur ambrée, d'une densité de 0,976 à 16°, bout entre 283 et 285°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. On obtient, avec le permanganate de potasse et ce composé, l'acide *amylméthylprotocatéchique* $C^{26}H^{18}O^{8}$.

M. Cahours s'est proposé en outre, de remplacer, dans l'eugénol, la molécule libre d'hydrogène par d'autres radicaux hydrocarbonés que ceux de la première famille, par l'allyle, par exemple. En suivant la méthode indiquée plus haut, il a obtenu un liquide bouillant entre 267 et 270°, d'une densité de 1,018 à 15°. L'analyse de ce produit conduit à la

$$\text{formule } C^{26}H^{16}O^{4} = C^{12}H^{8}\left\{\begin{array}{l} C^{6}H^{6}O^{2}. \\ C^{2}H^{3}O^{2}. \\ C^{6}H^{5}. \end{array}\right.$$

C'est donc bien l'allyleugénol.

M. Cahours a obtenu aussi le *benzyleugénol* et l'*éthylène eugénol*. Celui-ci cristallise dans l'alcool en larges écailles nacrées qui fondent à 89°.

Sur les germes des bactéries en suspension dans l'atmosphère et dans les eaux; par MM. Pasteur et Joubert. — Parmi les organismes microscopiques, il n'en existe probablement pas de plus répandus que les bactéries, à la surface du globe. Les poussières en suspension dans les couches inférieures de l'atmosphère, ou répandus à la surface de tous les objets, contiennent toujours des germes de ces organismes.

Les eaux des fleuves et des rivières en sont constamment souillées et la plus petite mare d'eau croupie en renferme par myriades. Les poussières atmosphériques en déposent sur le sol où les eaux de pluies les prennent et les rassemblent, toujours féconds pour la plupart; car les germes de ces organismes opposent une telle résistance à la destruction, qu'ils peuvent

affronter le froid et le chand, l'humide et le sec, et même des températures de 100 et quelques degrés dans des milieux neutres ou alcalins. Certains d'entre eux, suivant les auteurs, résistent à une température de 120°, à l'état sec.

Les germes de bactéries sont si nombreux dans certaines eaux, dans l'eau de Seine, par exemple, qu'une goutte de cette eau est toujours féconde et donne lieu à des développements de plusieurs espèces de bactéries. Les eaux distillées de nos laboratoires en renferment toujours. Les eaux prises aux sources mêmes qui sortent de l'intérieur de la terre ne contiennent pas trace de germes de bactéries. Le diamètre de ces germes est si petit qu'ils traversent tous les filtres.

Sur la matière sucrée contenue dans les pétales des fleurs; par M. J. Boussingault. — L'auteur a trouvé du sucre réducteur dans les fleurs d'un grand nombre de plantes, telles que la Rose, le Lys, le Pavot, la Bourrache, la Pomme de terre, la Digitale, le Colchique, la Camomille, le Laurier-rose, l'Acacia, l'Oranger, le Tilleul, etc. Après avoir isolé les pétales avec soin, on faisait passer dans un volume d'eau déterminé les substances solubles et l'on traitait ensuite la solution par le sous-acétate de plomb, afin d'éliminer les principes non sucrés. On a dosé simultanément les matières sucrées dans les pétales et dans les feuilles de la plante sur laquelle la fleur avait été prélevée.

M. J. Boussingault a trouvé ainsi pour 100 de fleurs non desséchées de 0,54 (Tilleul), à 7,22 (Laurier-rose) de sucre réducteur (mélange de sucre interverti, de glucose et de lévulose) et de 0,27 (Tilleul), à 2,12 (Gueules-de-loup), de saccharose ou sucre interversible. Les pétales, on le voit, renferment de notables proportions de sucre qui s'élèvent, en moyenne, pour les fleurs non desséchées à 4,88 p. 100. Dans les pétales de la Rose, on a trouvé pour 100, cellulose et matières insolubles 7,60, sucre réducteur, 3,40, substances solubles autres que le sucre, 2, eau et matières volatiles, 87.

Les feuilles, cueillies en même temps que les fleurs, ont fourni moins de sucre, en moyenne, 2,2 p. 100.

Pendant leur exposition à l'air, les fleurs perdent du sucre. Dans une expérience, M. Boussingault a constaté que 100 grammes de pétales de Rose exposés à l'air pendant cinq jours ne contenaient plus que 2,40 de sucre réducteur, au lieu de 3,40. Cette perte est due sans doute à ce que les pétales absorbent l'oxygène de l'air en exhalant de l'acide carbonique.

Action de la chaleur sur la quercite; par M. PRUNIER. — La quercite $C^{12}H^{12}O^{10}$, chauffée à 100°, perd H^2O^2 pour 4 molécules. Si on la chauffe à 230° dans un bain d'huile, elle fond en un liquide incolore à 225° environ ; vers 235 à 240° le liquide entre en ébullition, et les parties froides de l'appareil se couvrent de cristaux blancs, aiguillés et groupés en arborescences. Il ne se dégage d'ailleurs aucun gaz permanent. Le résidu fixe est insoluble dans l'alcool et l'éther; il fournit de la quercite. L'analyse des cristaux sublimés conduit à la formule $(C^{12}H^{11}O^9)^2$; c'est le premier anhydride simple ou éther proprement dit de la quercite $C^{12}H^{10}O^8(C^{12}H^{12}O^{10})$. Ce corps a une forme cristalline qui diffère de celle de la quercite, il fond vers 210°, est insoluble dans l'alcool et l'éther et reproduit de la quercite par une ébullition prolongée en présence de l'eau.

A la température de 300°, dans le vide, il se produit des gaz qui, dirigés dans l'eau de baryte, donnent un précipité blanc de carbonate de baryte et vers 310 à 315°, il se dépose sur les parois de l'appareil des cristaux parfaitement nets, les uns aiguillés, les autres en tables rectangulaires, inégalement volatils, plus fusibles et plus volatils que l'éther quercitique, très-solubles dans l'alcool. Ces corps paraissent être des acides dont l'auteur se propose de poursuivre l'étude. Il se forme en même temps de l'hydroquinone et par déshydrogénation, son dérivé la quinone, $C^{12}H^{12}O^{10} - 3H^2O^2 = C^{12}H^6O^4$.

Sur les corps organiques phosphorescents; par M. RADZISZEWSKI. — Il existe des corps organiques bien définis qui possèdent la propriété de luire dans l'obscurité aussitôt qu'ils sont mis en contact avec une solution alcoolique de potasse caustique : tels sont l'hydrobenzamide, l'amarine, la

lophine et le produit de l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le benzile. Cette phosphorescence chimique serait due à l'action combinée de la potasse caustique et de l'oxygène de l'air. La lenteur de la réaction est ici une condition essentielle. L'amarine et la lophine jouissent au plus haut degré de cette propriété (1). La lophine, pendant le phénomène de la phosphorescence, se décompose et il se forme du benzoate potassique et de l'ammoniaque.

Dans d'autres recherches, l'auteur a trouvé huit nouveaux corps phosphorescents, la paraldéhyde, la métaldéhyde, l'aldéhyde-ammoniaque, la purpurine, l'hydro-anisamide, l'anisidine, l'hydrocinnamide, l'hydrocuminamide. L'oxydation lente des aldéhydes à l'état naissant et en réaction alcaline paraît être la cause immédiate de la phosphorescence de ces corps.

A propos de la note de M. Radziszewski, M. Phipson a rappelé qu'il avait publié en 1875, dans le *Chemical News* de Londres, un mémoire *sur la noctilucine, principe phosphorescent des animaux lumineux*. Les expériences de M. Radziszewski permettent d'apprécier le genre de réaction qui a lieu, lorsque la noctilucine s'oxyde en produisant la phosphorescence des animaux lumineux. La noctilucine est un corps azoté extrait des Lampyres et des Scolopendres, il est phosphorescent par oxydation lente, comme le phosphore dans le règne minéral.

M. Landerer avait, du reste, déjà signalé la phosphorescence de certains composés organiques, tels que les sels de quinine, et l'on sait depuis assez longtemps que l'acide benzoïque brille dans l'obscurité, quand on le fait cristalliser par sublimation.

Action de l'eau sur les chlorures d'iode; par M. SCHUTZENBERGER. — Le protochlorure d'iode ICl, et le trichlorure, ICl^3, sont décomposés par l'eau et donnent naissance à de l'acide iodique, à de l'acide iodhydrique et à un composé jaune volatil, à odeur forte, que l'éther enlève à la solution aqueuse

---

(1) L'amarine est un isomère de l'hydrobenzamide. Celle-ci se transforme en amarine sous l'influence de la chaleur et de la potasse.

La lophine se produit dans la distillation de l'hydrobenzamide.

en la décolorant. Le protochlorure d'iode donne en outre un dépôt abondant d'iode.

Lorsqu'on emploie au début une quantité suffisante d'eau, la réaction du trichlorure est complète; il reste cependant une quantité de composé jaune correspondant à la moitié de l'iode du trichlorure. Ce composé, qui ne peut être ni du protochlorure, ni du trichlorure, est une combinaison d'acide chlorhydrique et de protochlorure d'iode, ICl,ClH.

Il résulte de l'ensemble des recherches de l'auteur que si les chlorures d'iode ne se décomposent pas en acide chlorhydrique, acide iodique et iode libre, c'est parce que le sens de la réaction est modifié par l'existence d'un composé d'acide chlorhydrique et de protochlorure d'iode stable en présence de l'eau.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Poudre composée contre les diarrhées rebelles.

(Dr Bonamy, de Nantes.)

Oxyde de zinc.	14 grammes.
Bicarbonate de soude.	2 —

Mélanger et diviser en quatre doses contenant chacune : oxyde de zinc, 3gr,50, et bicarbonate de soude, 0gr,50. — Le malade prend les quatre doses dans l'espace de vingt-quatre heures.

(*Bulletin de thérapeutique.*)

Topique au perchlorure de fer contre le zona.

(Dr Amédée Mercier.)

Solution de perchlorure de fer du Codex. .	300 grammes.
Alcool à 90°.	100 —

Mélangez.

Suivant le docteur Amédée Mercier, les douleurs du zona

disparaissent après deux ou trois badigeonnages exécutés dans la même journée au moyen de ce topique.

(*Thèses de la Faculté de médecine de Paris*, 1877.)

Mixture à l'essence de santal. (Dr LOBER, de Lille.)

Essence de santal pure.	4gr,50
Essence de menthe.	N° 12, gouttes.
Sirop de sucre.	60 grammes.

Mélangez.

Cette mixture doit être prise en trois fois dans la journée, en ayant soin d'agiter le mélange avant chaque ingestion. Elle peut être administrée avec des chances de rapide succès au début de la blennorrhagie aiguë. Le docteur Lober ajoute que ce médicament, dans les cas observés par lui, n'a causé ni dégout, ni troubles gastro-intestinaux.

Potion balsamique contre la diphthérite. (Dr TRIDEAU.)

Poudre fine de poivre cubèbe	15 grammes.
Vin de Malaga / Eau. . . . . } àà.	20 —
Sirop simple.	100 —

Prendre une, deux ou trois potions semblables dans les vingt-quatre heures, selon l'âge du malade et la gravité de la maladie. (*Gaz. hebdomad. de médecine.*)

Poudre de cubèbe et copahu contre la diphthérite.

Copahu solidifié officinal (Mialhe). . . :	35 centigrammes.
Poudre fine de cubèbe.	15 —

F. S. A. une pilule ou une dragée. Le malade doit prendre une de ces pilules d'heure en heure jusqu'à concurrence de vingt-cinq ou trente pour un adulte.

Afin d'empêcher la diarrhée, il convient de donner aux adultes quelques cuillerées à café de sirop d'opium et aux enfants de sirop diacode pendant l'administration de ces pilules. (*Gaz. hebdomad. de médecine.*)

J. R.

Sur le sirop de camphre monobromé;
par M. PATROUILLARD-LEPAGE.

M. Dambier (*Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1876, page 339) a essayé successivement de dissoudre le camphre monobromé dans un peu d'alcool et de l'ajouter à du sirop; de le faire fondre directement dans le sirop, puis de l'y mélanger par une forte agitation, ou encore de le former au sein même du sirop par l'action de l'acide bromhydrique sur le camphre; aucun de ces procédés ne lui a donné de résultat satisfaisant.

Il a eu recours alors à la préparation suivante :

Alcool à 56°.	60 grammes.
Sucre en poudre.	40 —

On dissout à chaud le sucre dans l'alcool, et dans le liquide clair, on fait dissoudre ensuite 50 centigrammes de camphre monobromé : une cuillerée à bouche de ce mélange, qui est un élixir plutôt qu'un sirop, contient 10 centigrammes de substance active. Dans cette préparation, c'est l'alcool qui sert de véhicule au camphre monobromé; et pour que ce dernier soit maintenu en dissolution, il faut que le dissolvant reste aussi dans le même état de concentration; car si l'on mélange l'élixir avec une certaine quantité d'eau, l'inconvénient résultant de l'insolubilité du camphre monobromé reparaît aussitôt, l'auteur ayant certainement cherché à n'employer que la quantité d'alcool strictement nécessaire pour obtenir une liqueur limpide; le camphre monobromé est précipité par l'eau, vient nager à la surface, et, même par une vive agitation, il est difficile d'avoir un mélange convenable.

M. L. Munday a publié dans le *Pharmaceutical Journal* (1877, page 712) la formule d'un autre élixir composé comme il suit : camphre monobromé, 1 gramme, alcool à 90°, 40 grammes, eau distillée de fleurs d'oranger, 26 grammes, glycérine, 34 grammes.

On mélange les trois liquides, et à l'aide d'une douce chaleur, on y fait dissoudre le camphre monobromé..

Cette préparation, quoiqu'elle renferme proportionnellement beaucoup moins d'alcool que celle que M. Dambier a proposée, contient cependant deux fois plus de substance active; car, d'une part, dans 100 grammes de liquide, il y a 40 grammes d'alcool à 90° pour 1 gramme de camphre monobromé, tandis que, d'autre part, il n'y en a que 50 centigrammes dans la même quantité de liquide où l'on trouve 33 grammes d'alcool à 90°, qui correspondent à peu près à 60 grammes d'alcool à 56°; l'avantage est donc entièrement acquis sous ce rapport à la seconde formule. En outre, selon M. Munday, il semble qu'en remplaçant le sucre par la glycérine, celle-ci tient mieux en suspension le camphre monobromé qui se précipite lorsque l'on ajoute de l'eau à l'élixir, et même que, dans certaines proportions, un tel mélange reste limpide.

Ces deux préparations, bien qu'à des degrés différents l'une de l'autre, ont donc l'inconvénient d'être précipitées par l'eau et de donner avec ce liquide des mélanges non homogènes; et l'alcool qui les constitue en grande partie est, au point de vue thérapeutique, incompatible avec les propriétés sédatives de leur base médicamenteuse.

Ayant eu moi-même l'occasion de préparer des médicaments dans la composition desquels le camphre monobromé devait entrer, en même temps que des sirops ou des eaux distillées, j'ai cherché le moyen d'obtenir, sans me servir de l'alcool, un produit d'une homogénéité aussi parfaite que possible. J'ai vainement essayé d'ajouter aux véhicules aqueux le camphre monobromé dissous dans très-peu d'alcool; la précipitation se fait d'une manière fort imparfaite, en ce sens que les particules formées sont grossières et se mettent difficilement, par l'agitation, en suspension régulière dans la masse des liquides; l'emploi de la glycérine, d'une dissolution aqueuse saturée de bromure de potassium, a été inutile; le camphre monobromé ne s'y dissout pas.

Enfin j'ai pensé à mettre à profit la propriété que possède cette substance d'être soluble dans les huiles fixes, et en particulier dans l'huile d'amandes douces qui en prend le sixième de son poids environ; il devient alors très-commode de préparer avec le camphre monobromé des médicaments homo-

gènes, miscibles à tous les véhicules aqueux, faciles à administrer et agissant promptement, puisque c'est à l'état liquide qu'on les introduit dans le corps; c'est de faire dissoudre le camphre monobromé dans six fois son poids d'huile d'amandes douces, en s'aidant d'une douce chaleur, d'émulsionner cette solution huileuse avec un mélange de gomme arabique et de la délayer ensuite, soit dans un sirop, soit dans une eau distillée, selon que l'indiquera la prescription médicale. On obtient ainsi des émulsions aussi parfaites que celles que l'on fait avec l'huile d'amandes douces toute seule.

Ces émulsions devront être préparées le plus souvent au moment d'être employées, à cause de l'altérabilité de l'huile qui sert de véhicule; quant au camphre monobromé, il semble s'y conserver sans subir aucune décomposition, même après un intervalle de trois mois de conservation.

Pour émulsionner 7 grammes de solution huileuse, contenant 1 gramme de substance active, je propose d'employer 3 grammes de gomme arabique en poudre, délayée dans le double de son poids d'eau; l'émulsion faite, on y ajoutera la quantité d'eau ou de sirop qu'il sera nécessaire, en se conformant aux indications ordinaires.

J'avais espéré pouvoir faire revêtir la même forme pharmaceutique à l'acide salicylique, mais le faible degré de solubilité de cette substance dans l'huile s'y est opposé.

Sur le degré des glycérines; par M. Battandier, pharmacien en chef de l'hôpital civil d'Alger.

On ne trouve guère dans le commerce que des glycérines contenant une certaine proportion d'eau. La densité de la glycérine pure étant 1,266 à + 15°, on a l'habitude d'évaluer la quantité d'eau que contiennent les glycérines commerciales au moyen du densimètre ou du pèse-sels. On trouve, en effet, dans tous les ouvrages, soit la table de Fuchs, soit la formule de Vogel, qui donnent facilement la quantité d'eau contenue dans une glycérine en fonction de sa densité. On exige généra-

lement qu'une glycérine marque 1,23 ou 28° B. à + 15, ce qui correspond à 11 p. 100 d'eau.

Mais tables et formules sont établies pour la température de 15°; or, si cette température est généralement réalisée dans les caves en France, il n'en est plus de même, surtout dans les colonies, lorsqu'il s'agit de faire ces évaluations dans des entrepôts ou même sur des quais de débarquement, où la température varie dans des limites très-étendues.

C'est pourquoi nous avons cru utile de chercher quelle était la variation apportée par la température dans le degré des glycérines.

Et tout d'abord, nous nous empressons de dire que nous ne prétendons nullement attribuer à nos résultats une grande rigueur scientifique. Nous avons simplement voulu donner une base de corrections que nous croyons suffisamment exacte pour les besoins de la pharmacie, et même pour le commerce dans la plupart des cas.

Nos expériences ont porté sur les températures comprises entre + 5° et + 100° centigrades, au-dessous de 5° les glycérines devenant très-visqueuses. Nous avons trouvé : 1° que dans ces limites de température, on peut considérer la densité comme diminuant régulièrement à mesure que la température s'élève; 2° qu'à une élévation de température de 1° correspond une diminution de densité sensiblement égale à 0,0006 pourvu que la proportion d'eau ne dépasse pas 20 p. 100. Si donc on désigne par p la densité trouvée à t^o, la densité p' à + 15° sera donnée par la formule

$$p' = p + 0{,}0006(t - 15).$$

Soit, par exemple, 1,21 la densité d'une glycérine à 35°, on aura $p' = 1{,}21 + 0{,}0006 \times 20 = 1{,}222$.

Soit 1,253, la densité trouvée à 10°, nous aurons $t - 15 = -5$, et, par conséquent :

$$p' = 1{,}253 + 0{,}0006 \times (-5) = 1{,}253 - 0{,}003 = 1{,}250.$$

On n'aura plus qu'a remplacer p par p', soit dans la formule de Vogel :

$$x = \frac{100(p - 1{,}266)}{p(1{,}000 - 1{,}266)},$$

soit, dans la table de Fuchs, pour avoir la quantité d'eau contenue dans la glycérine.

Ces corrections de *p* sont si simples, que nous avons cru inutile de dresser de nouvelles tables; nous nous bornerons à joindre à cette note la table de Fuchs et une table indiquant les rapports entre les degrés du pèse-sels de Baumé et les densités. Nous avons pris ces deux tables dans le *Dictionnaire des falsications* de MM. Chevallier et Baudrimont, nos vénérés maîtres.

1° *Table de Fuchs.*

Densité.	Proportion d'eau.	Densité.	Proportion d'eau.	Densité.	Proportion d'eau.	Densité.	Proportion d'eau.	Densité.	Proportion d'eau.
1,266	0	1,233	10	1,202	20	1,169	30	1,144	40
1,263	1	1,230	11	1,199	21	1,167	31	1,141	41
1,260	2	1,227	12	1,196	22	1,164	32	1,139	42
1,256	3	1,224	13	1,193	23	1,161	33	1,136	43
1,253	4	1,221	14	1,190	24	1,158	34	1,133	44
1,250	5	1,217	15	1,187	25	1,155	35	1,130	45
1,246	6	1,214	16	1,181	26	1,152	36	1,128	46
1,243	7	1,211	17	1,178	27	1,150	37	1,125	47
1,240	8	1,208	18	1,175	28	manque.	38	1,122	48
1,237	9	1,205	19	1,172	29	1,147	39	1,120	49
								1,117	50

2° *Table indiquant le rapport entre les degrés de l'aréomètre et les densités.*

Degrés de l'aréomètre de Baumé.	Poids du litre ou densité.	Degrés de l'aréomètre de Baumé.	Poids du litre ou densité.
19 degrés.	1,145	26 degrés.	1,210
20 —	1,154	27 —	1,220
21 —	1,163	28 —	1,230
22 —	1,172	29 —	1,2405
23 —	1,1815	30 —	1,251
24 —	1,191	31 —	1,262
25 —	1,2005	32 —	1,2725

Nous ne saurions terminer cette étude sans remercier bien sincèrement M. le professeur Baudrimont des renseignements bibliographiques qu'il a bien voulu nous donner avec

cette complaisance que connaissent si bien tous ceux qui ont le bonheur de l'approcher.

Légumes reverdis par les sels de cuivre; par M. CARLES (de Bordeaux).

Comme la question de l'empoisonnement par le cuivre est en ce moment à l'étude, nous avons pensé être utile aux expérimentateurs en publiant quelques résultats d'analyse quantitative de conserves de légumes.

Nos essais ont porté chaque fois sur 300 grammes de légumes en grain, mais les nombres inscrits ci-après ont été calculés pour 100 parties.

	Oxyde de cuivre séparé	Correspondant à sulfate de cuivre cristallisé.
1876, septembre, petits pois conservés.	0,0163	0,052
— décembre —	0,026	0,084
— — —	0,025	0,080
1877, février, haricots verts.	0,010	0,031
— — —	0,0097	0,030
— — petits pois.	0,0087	0,027

Lorsque nous avons eu le soin d'écarter les petits grains de grenaille de soudure qui sont quelquefois mêlés aux légumes, nous n'avons trouvé de plomb, ni en dissolution dans le liquide qui baigne les pois, ni en combinaison avec les légumes.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 2 MAI 1877.

Présidence de M. MARAIS.

La séance est ouverte à deux heures.

La correspondance imprimée comprend : un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; un numéro des Archives de physio-

logie; un numéro de l'Art dentaire; le Compte rendu des travaux du conseil d'hygiène du département de la Gironde; *The Year Book of pharmacy* 1876; un numéro du Bulletin de la Société contre l'abus du tabac; deux numéros du *Zeitschrift der Deutschen Apotheker Vereins;* trois numéros du journal le Viticole; un exemplaire d'une brochure intitulée : Coup d'œil sur la végétation dans l'arrondissement de Schelestadt, par M. Nicklès; un exemplaire d'une brochure sur l'Opportunité des traitements hydriatiques pendant la période menstruelle, par M. Délmas.

M. Yvon lit une note sur les propriétés et la solubilité du lactate de quinine. Il pense que ce sel pourrait être employé avec avantage pour les injections hypodermiques.

M. Yvon présente également à la Société de nombreuses préparations ayant pour base la vaseline qui est très-employée aux États-Unis.

M. Limousin est d'avis que le sulfovinate de quinine est supérieur au lactate pour les injections hypodermiques.

Il sait que la vaseline a déjà été expérimentée en France, mais elle présenterait le grave inconvénient de ne pas se prêter à l'absorption des médicaments qui lui sont incorporés.

M. Desnoix fait observer que la vaseline a été employée en parfumerie. On a été obligé de renoncer à s'en servir, car elle détruisait les parfums qu'elle avait primitivement dissous.

M. Latour rappelle que le prince Louis Lucien Bonaparte a étudié la composition du lactate de quinine.

M. A. Petit entretient la Société des essais qu'il a faits pour déterminer la solubilité du salicylate neutre et du salicylate basique de quinine.

M. Yvon a trouvé pour le salicylate basique une solubilité plus grande que celle indiquée par M. A. Petit.

MM. Latour et Poggiale indiquent les précautions qui leur paraissent nécessaires pour déterminer d'une manière exacte la solubilité d'un corps.

M. Poggiale rend compte des travaux présentés à l'Académie des sciences; il appelle l'attention de la Société sur les travaux suivants : 1° l'oxyde de méthyle monochloré par M. Friedel; 2° les recherches de M. Cahours sur l'eugénol et ses dérivés;

3° la coloration verte des légumes conservés par les sels de cuivre, par M. Pasteur; 4° l'empoisonnement par les sels de cuivre, par MM. Galippe, Bergeron, Feltz et Ritter; 5° la coloration verte des légumes conservés par la chlorophylle, par M. Guillemare; 6° la présence du zinc dans les végétaux et les animaux, par MM. Lechartier et Bellamy; 7° le débat entre MM. Pasteur et Bastian au sujet de la fermentation de l'urine en présence de la potasse, à la température de 110°.

La Société se forme ensuite en comité secret. M. F. Vigier lit au nom d'une commission composée de MM. Limousin, Petit et Vigier, rapporteur, le rapport sur la candidature de M. Gondard au titre de membre résidant.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La Société procède à l'élection de M. Balland comme membre correspondant national.

M. Balland est proclamé membre correspondant de la Société da pharmacie.

M. Dubail lit ensuite un rapport au nom de la commission chargée de faire reconnaître la Société de pharmacie comme Société d'utilité publique.

Les conclnsions de ce rapport sur les statuts et le règlement intérieur de la Société sont adoptées.

La séance est levée à quatre heures et demie.

REVUE MÉDICALE.

Des caractères anatomiques du sang dans les anémies; par M. Hayem.

Dans cette première note, nous ne nous occuperons que des caractères histologiques des globules rouges dans les anémies.

Les globules rouges ont été étudiés au point de vue de leurs dimensions, de leur forme et de leur couleur :

I. *Dimensions.* — A. *Sang normal :* Le sang normal contient constamment des globules de dimensions diverses. On peut distinguer, à ce point de vue, trois variétés de globules : les

grands, les moyens, les petits. Les grands ont un diamètre moyen de $8^{\mu},5$; les plus grands atteignent $8^{\mu},8$ (en chiffre rond 9^{μ}). Les moyens ont $7^{\mu},5$ de diamètre; les petits $6^{\mu},5$ et les plus petits du sang normal 6^{μ}.

On compte, en général, sur 100 globules : 75 moyens, 12 grands et 12 petits, ce qui donne, pour le diamètre moyen des globules du sang parfaitement normal, $7^{\mu},5$.

B. *Sang des anémiques.* — Il faut distinguer l'*anémie aiguë* résultant de la perte subite d'une quantité importante de sang des *anémies chroniques* qui durent depuis un certain temps ou s'accentuent d'une manière progressive.

Dans l'anémie aiguë, les dimensions des globules restent normales ; il en est sensiblement de même du rapport entre les variétés de ces éléments.

Au contraire, dans les anémies chroniques ayant acquis une certaine intensité, les dimensions moyennes des globules sont toujours modifiées. Ces modifications sont le résultat : 1° de la présence dans le sang d'éléments dont le diamètre est anormal : 2° d'une altération plus ou moins appréciable dans la proportion des diverses variétés de globules.

1° Le sang des anémiques contient presque toujours un certain nombre de globules plus petits que les plus petits globules du sang normal. Le diamètre de cet petits éléments varie de $2^{\mu},2$ à 6^{μ}; les petits globules ne mesurant que $2^{\mu},2$ à $2^{\mu},5$ sont rares et toujours peu nombreux, tandis qu'il est fréquent d'en trouver un bon nombre mesurant $3^{\mu},3$; $3^{\mu},8$; 4^{μ}; 5^{μ}. Les plus communs sont ceux qui mesurent de $4^{\mu},5$ à 6^{μ}.

Dans les mêmes circonstances, et presque aussi fréquemment, on trouve des globules plus volumineux que ceux du sang normal. Ces éléments, qu'on pourrait appeler *globules géants*, ont des caractères tout particuliers. Ils mesurent en moyenne 10 à 12^{μ}; mais j'en ai trouvé de plus larges encore, atteignant 14^{μ}. Leur forme est régulièrement discoïde, comme celle des éléments normaux ; mais ils sont moins nettement aplatis au centre et beaucoup moins épais que les globules sains. D'ailleurs les globules des anémiques, quel que soit leur diamètre, paraissent souvent moins nettement excavés et moins épais que les globules normaux.

2° Les rapports que nous avons signalés plus haut entre les globules grands, moyens et petits dans le sang normal, sont, dans le sang des anémiques, plus ou moins profondément modifiés. Presque toujours, en effet, on constate dans ce dernier sang une abondance insolite de globules moyens et petits, parmi lesquels il existe une proportion plus ou moins forte de plus petits globules que les plus petits du sang normal.

La proportion des globules géants étant toujours très-faible (de $\frac{1}{2}$ à 4 pour 100), ces modifications de diamètre produisent un résultat important, en quelque sorte fondamental, que nous formulerons ainsi :

Dans tous les cas d'anémie chronique d'une certaine intensité, la moyenne des dimensions globulaires est toujours inférieure à la normale. Elle peut tomber à 7^{μ}; $6^{\mu},8$; $6^{\mu},5$ et même 6^{μ}.

Cette diminution du diamètre moyen entraîne un amoindrissement correspondant de la masse formée par les globules; ce qui revient à dire que chez les anémiques, pour un même nombre de globules, le volume de la masse globulaire est sensiblement moindre. En ne tenant pas compte de l'amincissement des globules des anémiques, et en prenant comme épaisseur générale des globules qu'on supposerait non aplatis au centre le chiffre de $1^{\mu},5$, on peut calculer approximativement la diminution de la masse globulaire chez les anémiques.

Le globule normal, ayant en moyenne $7^{\mu},5$, représente une masse d'environ.	66^{μ} c.
Le globule de 7^{μ} a pour volume environ.	57^{μ} c.
Celui de $6^{\mu},5$ » » »	49^{μ} c.
Celui de 5^{μ} » » »	42^{μ} c.

En conséquence, dans l'anémie, le diamètre moyen des éléments tombe à 7^{μ}, 100 globules correspondent en volume a environ 80 globules sains, lorsqu'il descend à $6^{\mu},5$, 100 globules ne valent plus que 75 globules normaux; enfin, lorsque ce diamètre n'est plus que de 6^{μ}. (ce qui est rare), 100 globules ne représentent plus que 65 globules sains.

II. *Forme*. — En général, les globules altérés des anémiques éprouvent des déformations plus ou moins notables, qui semblent indiquer un défaut de consistance. Les déformations

portent particulièrement sur les globules moyens et petits. Lorsqu'elles sont peu accentuées, les globules, au lieu d'être parfaitement circulaires, prennent une forme ovalaire allongée. Quand elles sont très-prononcées, elles donnent aux hématies des apparences très-variables qui sont comparables aux formes d'un bâtonnet, d'une raquette, d'un corps ovalaire étiré en pointe à l'une de ses extrémités ou aux deux, etc.

III. *Couleur*. — Outre les modifications précédentes, les globules rouges des anémiques présentent souvent un affaiblissement plus ou moins marqué de leur teinte propre.

Cette diminution de coloration porte rarement sur tous les globules; elle atteint de préférence ceux qui sont déformés ou dont les dimensions sont anormales. Elle est constante et très-marquée dans les globules géants, de sorte que ces éléments sont à la fois volumineux, amincis et d'une très-faible teinte. Ils ont de plus un aspect finement granuleux, indiquant une altération profonde. La proportion des globules pâles est très-variable suivant les échantillons de sang. Tantôt on note cette altération dans quelques globules seulement, soit dans 10 à 20 pour 100; dans d'autres cas la décoloration est appréciable dans la plupart des globules, et ceux qui ont une teinte normale sont rares. Enfin on observe communément, dans les anémies anciennes et profondes, une diminution plus ou moins notable de la couleur des globules dans tous ces éléments sans exception.

Les recherches précédentes établissent, en résumé, que dans toutes les anémies chroniques, quelle qu'en soit l'origine, les globules rouges sont altérés dans leur volume, leur couleur et leur consistance; que, pour un nombre donné de ces éléments, la masse globulaire est non-seulement moins considérable que celle d'un nombre correspondant de globules normaux, mais encore que cette masse amoindrie contient moins de matière colorante qu'une masse équivalente de globules sains.

Ainsi, nous disions plus haut que, relativement au volume, 100 globules d'un sang anémique ne valaient souvent que 75 globules normaux; il faut ajouter qu'au point de vue de leur richesse en matière colorante, ils ne correspondent qu'à 50 ou même 25 globules sains.

Ce dernier fait a été mis plus en évidence dans une communication ultérieure.

Sur les eaux d'égout de Paris; par M. Ch. Lauth.

Provenance. — Les eaux d'égout sur lesquelles j'ai opéré ont été puisées au siphon du pont de l'Alma et dans le collecteur de la Pépinière; elles ont été mélangées de manière à représenter la moyenne du grand collecteur. Je les dois à l'obligeance de M. Belgrand.

Composition. — Les eaux d'égout varient sensiblement de composition selon les heures et les époques auxquelles elles sont recueillies. M. Durand-Claye a déjà constaté ce fait en 1869.

Voici la composition moyenne des eaux de février 1877 :

Matières contenues dans 1 mètre cube d'eau d'égout.

	grammes.
Matières en suspension	1.242,000
Matières en dissolution	682,000
Azote ammoniacal	6,880
Azote nitrique	1,900
Azote organique dans les parties insolubles (par la chaux sodée).	14,000
Azote organique dans les parties solubles (par la chaux sodée).	18,640
Azote total (par volume)	35,000
Matières organiques, y compris l'azote	660,000

Altération. — Au moment où les eaux sont puisées dans l'égout, elles sont troubles, mais peu colorées; elles sont *inodores.* Lorsqu'on les conserve sans les filtrer dans des flacons bouchés, elles commencent à s'altérer après quelques jours. Au bout de dix à vingt jours, elles sont en pleine putréfaction ; elles sont devenues noires et absolument infectes. Ces phénomènes sont probablement dus surtout aux matières en suspension, car j'ai pu conserver pendant deux mois un échantillon d'eau préalablement filtrée, sans qu'elle présentât aucune odeur. L'altération qui se manifeste dans des flacons bouchés est évidemment du même ordre que celle qui a lieu au fond de la Seine.

Épuration par l'air. — Les savants sont d'accord pour

admettre que dans l'emploi des eaux d'égout en agriculture, les substances putrescibles sont oxydées à la surface ou dans la profondeur du sol; j'ai pensé qu'il serait intéressant de voir si cette oxydation se produirait par le simple passage de l'air, sans l'intervention du sol, et d'étudier en même temps la nature de cette oxydation.

Lorsqu'on fait barboter de l'air dans de l'eau d'égout, ses propriétés et sa composition sont rapidement modifiées : *l'eau saturée d'air n'est plus putrescible.* Pour s'en convaincre, il suffit de conserver, à côté d'un flacon bouché renfermant de l'eau d'égout ordinaire, un vase à précipité ouvert, renfermant la même eau préalablement aérée : au bout de dix à vingt jours, en hiver, la première est devenue noire et infecte, la seconde est encore limpide et inodore après deux mois.

Transformations chimiques opérées par l'aération.

	Azote insoluble. gr.	Azote soluble. gr.	Azote nitrique. gr.	Azote ammoniacal. gr.	Azote total par volume. gr.
Avant l'aération. . . .	14,70	20,65	1,175	8,4	38
Après l'aération. . . .	8,05	26,95	1,122	14,0	»

Dans une autre série d'observations, qui a duré trois jours (avec analyse et aération chaque jour), on a eu les résultats suivants : avant l'aération, 5^{gr},282 ; après, 13 grammes.

Ainsi, par l'aération, l'azote des parties insolubles diminue ; l'azote des parties solubles augmente de la même quantité ; il ne se forme pas de nitrates : la quantité d'ammoniaque augmente dans une forte proportion.

Épuration par la chaux. — Divers agents chimiques peuvent faciliter l'épuration des eaux d'égout : la chaux, recommandée il y a longtemps déjà, m'a donné les résultats suivants :

	Azote insoluble.	Azote soluble.	Azote nitrique.	Ammoniaque.
Eau sans traitement.	14,70	20,65	1,17	8,4
Eau traitée par la chaux.	10,15	25,55	2,60	18,20
Eau traitée par la chaux et l'air. . .	6,65	28,87	2,12	21,35

Le maximum d'effet a été obtenu avec une eau qui, de 5^{gr},282 d'ammoniaque, a atteint 18^{gr},550. L'eau traitée par la chaux est inodore et incolore après deux mois d'observation.

Ces faits paraîtront peut-être dignes de fixer l'attention des agriculteurs et des savants que préoccupe la question de l'assimilation de l'azote; ils constateront, sans doute, que ce qui s'est passé dans des réactions de laboratoire se passe aussi à la surface du sol, et que des quantités considérables d'azote disparaissent dans l'atmosphère à l'état d'ammoniaque.

EXAMEN MICROSCOPIQUE. A. *Eau conservée à l'abri de l'air.* — Les eaux tirées de l'égout montrent à leur surface, dès les premières heures, des bactéries mobiles et immobiles, quelques vibrions, quelques monades; au fond du vase se précipitent des débris de toutes sortes, sans trace d'êtres animés. Après deux jours, la surface présente une pellicule à bactéries, poussant à sa face inférieure des bourgeons; les monades abondent, les kolpodes commencent à se montrer. Au quatrième jour apparaissent les verticelles et de gros infusoires ciliés (euglena, paramécies); en même temps se montrent des algues, les unes extrêmement fines, à longs articles, larges au plus de $\frac{1}{1000}$ de millimètre et pelotonnées sur elles-mêmes; les autres à articles gros et courts, et, entre ces deux formes extrêmes, d'autres intermédiaires qu'il faut peut-être rattacher toutes à une seule espèce polymorphe. Un travail récent, présenté à l'Académie, sur la sulfuration des eaux par les sulfuraires, a naturellement appelé mon attention sur ces algues. Vers le septième jour, l'eau, qui n'avait pas d'odeur, est devenue nauséabonde; elle commence à noircir; elle est recouverte d'une pellicules épaisse semblant renfermer des infusoires enkystés; nombreux débris d'algues mortes et noircies. Après quatre à cinq semaines, l'odeur du liquide est infecte, fétide, toute trace de vie a à peu près disparu.

B. *Eau traitée par la chaux.* — Absence d'animaux et de végétaux.

C. *Eau traitée par l'air.* — Dans l'eau d'égout aérée, la vie est des plus actives; les algues, les infusoires s'y développent en grand nombre; ils disparaissent ensuite peu à peu au bout de quelques semaines; mais à aucun moment on n'observe d'odeur nauséabonde et l'eau reste claire.

Pour ces observations microscopiques, M. Pouchet a bien voulu m'aider de ses avis.

Conclusions. — Les faits cités prouvent que la putréfaction sulfhydrique des eaux d'égout peut être évitée soit par l'addition de chaux, soit, résultat beaucoup plus important, par la simple aération. La putréfaction ne se manifeste que lorsque l'eau d'égout est maintenue à l'abri de l'air. Comme ces dernières conditions se retrouvent probablement au fond de la Seine, il est permis de supposer que les faits que j'ai indiqués pourront être utilement appliqués à son assainissement.

Les très-nombreuses analyses auxquelles ce travail a donné lieu ont été faites dans mon laboratoire par M. Bidet, que je remercie pour son zèle et ses soins intelligents.

Recherches sur l'action physiologique du cuivre et de ses composés; par M. le Dr V. BURQ et M. le Dr L. DUCOM, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière.

Il résulte des nombreuses expériences des auteurs :

1° Que le cuivre métallique et ses oxydes, administrés aux chiens à l'état de mélange avec des matières albuminoïdes, des matières sucrées, des matières grasses, n'exercent sur ces animaux aucune influence notablement fâcheuse, et ne déterminent chez eux aucun accident grave, même lorsqu'ils sont donnés à des doses élevées (8 grammes par jour en poudre fine, 4 grammes des oxydes Cu^2O, CuO); ces chiens ont à peine, exceptionnellement, pendant la durée de l'expérience, quelques vomissements et un peu de diarrhée; mais ils conservent pendant tout ce temps une santé à peu près complète, et le plus souvent ils acquièrent plus ou moins d'embonpoint;

2° Que le cuivre, à petite dose et à l'état de vert-de-gris, tel qu'il se trouve dans les aliments qui ont séjourné vingt-quatre heures dans un vase de cuivre non étamé, ne produit sur les chiens aucun de ces accidents graves et immédiats qu'on l'accuse généralement d'occasionner chez l'homme;

3° Que les sels solubles de cuivre, donnés aux chiens progressivement, depuis la dose de 10 centigrammes jusqu'à celle

de 1 gramme par jour, sont facilement tolérés, et n'amènent, en général, aucun accident; que lorsqu'on dépasse la dose de 1 gramme, et qu'on l'élève à 2, 3, 4 grammes par jour, les animaux sont encore bien portants, et mangent bien leur pâtée; mais alors le plus souvent, au bout d'une heure ou deux après leur repas, ils vomissent une partie plus ou moins importante de leurs aliments; on peut encore néanmoins continuer bien souvent à leur faire prendre dans ces conditions 2, 3, 4 grammes de sel de cuivre par jour, mais il arrive un moment où ces chiens refusent obstinément le bol cuivré d'abord, et en second lieu la pâtée qui ne contient pas de cuivre; ils sont alors généralement pris de diarrhée; ils maigrissent rapidement, et quelques-uns succombent au bout de quelques jours, sous l'influence évidente du régime auquel ils ont été soumis. Répétons ici, pour fixer les idées sur cette partie si importante de nos recherches, que sur 8 chiens soumis à l'action des sels solubles de cuivre, 3 ont succombé, 3 ont été sacrifiés alors qu'ils étaient déjà malades et amaigris, 2 enfin ont survécu et conservé, après l'expérience, les apparences de la santé la plus parfaite.

Il résulte en outre de nos expériences que les 12 chiens dont nous avons fait l'autopsie, aussi bien ceux qui avaient pris les préparations insolubles que ceux qui avaient reçu les sels solubles de cuivre, avaient absorbé une quantité notable de ce métal, puisque leurs organes, soumis à l'analyse, ont tous donné facilement les réactions caractéristiques du cuivre.

Nous avons le regret de n'avoir pas pu terminer et publier plus tôt ces expériences, qui, commencées à la fin de 1869, furent d'abord interrompues par les événements de 1870-1871. Reprises après la guerre, elles furent enrayées de nouveau, cette fois par des maladies graves qui, par une coïncidence fâcheuse, frappèrent à la fois sur nous deux et nous éloignèrent des travaux du laboratoire. Cet accident a eu pour résultat de donner à notre travail l'apparence de recherches à la suite et de créer un semblant de priorité à une œuvre importante sur l'action toxique du cuivre que M. le docteur Galippe a publiée en 1875. Nous sommes heureux de voir les résultats de nos expériences s'accorder sur plusieurs points capitaux avec

ceux de M. Galippe, et quoique nos expériences aient été depuis longtemps divulguées en partie, dans diverses publications, et particulièrement dans un opuscule sur le choléra, publié par l'un de nous en 1871, nous ne songeons aucunement à soulever une question de priorité. Nous désirons avant tout que la question de la toxicité du cuivre soit résolue, et nous serions heureux que la solution définitive en fût tentée par ceux que leurs études spéciales y autorisent ; pour notre compte, nous continuerons notre travail, pour peu que l'état de notre santé nous le permette.

BIBLIOGRAPHIE.

Le verre, son histoire, sa fabrication; par M. E. Péligot, membre de l'Académie des sciences. Un volume grand in-8°, chez G. Masson, 10, rue Hautefeuille.

Le verre, sous ses diverses formes et par ses merveilleuses qualités, est devenu pour l'homme d'un usage indispensable. Les vitres destinées à clore et à éclairer nos demeures, les bouteilles qui servent à contenir nos boissons, les poteries, les



Fig. 1.

glaces, le cristal, les verres et les cristaux de fantaisie, les verres pour l'optique, etc., nous rendent sans cesse des ser-

vices d'une importance considérable. Aussi le livre de M. Péligot a-t-il été accueilli avec le plus vif empressement par tous ceux qui s'intéressent aux progrès de la science, de l'industrie et de la civilisation.

Malgré les usages si nombreux et si variés du verre, bien que les matières premières abondent dans tous les pays, cette industrie, comme le remarque cet éminent chimiste, semble être une sorte de monopole appartenant à quelques nations privilégiées, la France, la Belgique, l'Angleterre, l'Allemagne et les États-Unis. D'après la statistique publiée en 1873, la production des verres de toute nature, en Europe, est évaluée à 500 millions de francs et aux États-Unis à 100 millions. Il existe en France 182 usines qui fabriquent le verre; on y



Fig. 2.

emploie 26,000 ouvriers et une force de 3,500 chevaux. La valeur des produits fabriqués annuellement dans notre pays s'élève à 109 millions de francs; les départements du Nord et de la Seine fabriquent pour une somme d'environ 45 millions. Notre exportation est de près de 63 millions de francs, tandis que la valeur des verres importés de l'étranger n'atteint pas 4 millions.

L'auteur a consacré le premier chapitre de son excellent livre, environ 90 pages, à la classification et aux propriétés générales des différentes espèces de verre. Les matières pre-

mières employées dans la fabrication du verre, les propriétés des silicates, la nature chimique des verres, le verre durci, le verre incassable, l'action de la chaleur, de l'eau, des acides, des alcalis et de l'acide fluorhydrique, la composition et l'analyse du verre, forment autant d'articles qu'on lira avec le plus vif intérêt.

C'est également dans cette section que M. Péligot a étudié la dévitrification et la cristallisation du verre. On sait que le verre, soumis pendant longtemps à une température élevée, devient opaque, tout en conservant la forme qu'il a reçue. Pelouze a établi que le verre dévitrifié est moins cassant que le verre ordinaire, et qu'il n'est plus coupé par le diamant; il admettait aussi qu'il offre exactement la même composition que le verre transparent qui lui a donné naissance, et que la dévitrification consiste en un simple changement physique du verre. Dans les verres à vitre et à bouteille, la dévitrification a lieu le plus souvent sous forme de mamelons opaques enveloppés d'une masse vitreuse (*fig.* 1 et 2). Dans un remarquable échantillon de verre dévitrifié (*fig.* 3) trouvé dans la verrerie à



Fig. 3.

bouteilles de M. Chagot, à Blanzy, M. Péligot a reconnu qu'il était formé de cristaux prismatiques entièrement isolés, de

20 à 30 millimètres de longueur, sans mélange de verre transparent. Il a constaté en outre par l'analyse que le verre dévitrifié n'a pas la même composition que le verre transparent, mais les différences ne sont pas considérables. Nous regrettons que les limites de cet article ne nous permettent pas d'insister sur la question si intéressante de la dévitrification et sur le verre durci dont la découverte est due à M. de la Bastie.

Les trois chapitres suivants comprennent la fabrication de la poterie, la description des fours de fusion, des fours ordinaires, des fours de MM. Siemens et Boetius, les procédés de fabrication du verre à vitre et des verres colorés bleus, violets, jaunes, verts et rouges. Ces chapitres sont remplis de détails précieux et de faits extrêmement curieux.

C'est par le *procédé des cylindres* qu'on fabrique en France le verre à vitre; cette industrie est très-importante dans le Nord près des mines de houille d'Anzin et, dans le centre, près du bassin houiller de la Loire. Dans le nord, elle produit 4 à 5 millions de mètres superficiels, et elle est encore plus importante en Belgique. La composition chimique du verre à vitre présente des différences notables suivant les pays; en France et en Belgique, les matières premières servant à fabriquer ce verre sont le sable blanc, le sulfate de soude, le calcaire, le charbon en poudre, une faible proportion de bioxyde de manganèse et le groisil.

M. Péligot a exposé, dans un chapitre spécial qui est un des plus importants, tout ce qui se rapporte à la fabrication, à l'étamage, à l'argenture, au platinage et à la dorure des glaces. Il existe en France cinq manufactures de glaces, mais c'est l'Angleterre qui fabrique et qui consomme la plus grande quantité de glaces, non comme miroirs, mais pour les vitrages. Le nombre des glaceries actuellement existantes est de vingt-huit environ; elles produisent 1,500,000 mètres superficiels qui représentent une valeur de 60 millions. Les glaces polies et brutes couvriraient aujourd'hui une surface de 150 hectares.

L'auteur a traité dans les quatre derniers chapitres du verre à bouteilles, de la verrerie de luxe, du verre de Bohême, des cristaux de fantaisie, des verres pour l'optique, du crown

glass, etc. Les matières premières qu'on emploie dans la fabrication du verre à bouteilles varient suivant les localités. On se sert, autant que possible, de sables calcaires, argileux ou ferrugineux; à Rive-de-Gier et à Givors, on fait usage de sable du Rhône (100), de chaux éteinte (24) et de sulfate de soude (8).

Pour rendre plus intéressante encore la lecture de son livre, M. Péligot a tracé avec un soin particulier l'historique des principales espèces de verre. Ainsi il est établi aujourd'hui que les vitrages en verre étaient connus des anciens avant l'ère chrétienne; « on a trouvé, en effet, en 1872, à Pompeï, une fenêtre avec un beau vitrage de près de trois palmes ». M. Péligot nous apprend que l'usage des miroirs remonte à la plus haute antiquité, et, à l'appui de cette opinion, il rappelle ces mots de Pline « Sidon était célèbre par ses verreries; on y avait même inventé les miroirs de verre. » Plusieurs



Fig. 4.

découvertes paraissent confirmer ce témoignage. « On voit, dit M. Péligot, au musée de Turin deux miroirs antiques en

verre trouves dans les tombes de Sakkara, près de Memphis. Leur forme rappelle celle du disque sacré que le bœuf Apis portait entre ses cornes. »

« Les états de service du verre à bouteilles, remarque M. Péligot, ne sont pas aussi brillants que ceux de quelques autres produits de l'industrie verrière. La bouteille, malgré la popularité de son nom, était peu connue des anciens qui conservaient leurs vins dans des outres en peau. Ce n'est guère qu'à partir du XVe siècle que son usage est devenu général. »

Malgré le récit invraisemblable de Pline sur l'origine du verre, il est certain que *l'art de fabriquer le verre était connu et pratiqué dès la plus haute antiquité* et qu'il était, pour les

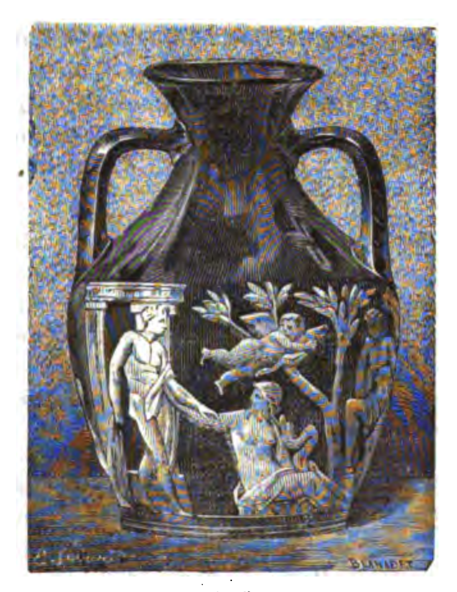


Fig. 5.

Phéniciens, l'objet d'un commerce important. Parmi les verres antiques les plus célèbres, l'auteur cite le vase de Naples (*fig.* 4) conservé dans le musée de Naples, le vase de Portland (*fig.* 5) du British Museum et le vase réticulé de Strasbourg.

Excepté quelques rares articles des encyclopédies et des traités de chimie, aucun travail d'ensemble n'avait été fait sur le verre. M. Péligot a donc droit à notre reconnaissance d'avoir rassemblé tous les documents qui intéressent cette importante question. Son livre est en même temps une œuvre de vulgarisation et une étude savante, écrite avec clarté et élégance, ornée de belles gravures, et contenant toutes les données scientifiques utiles au développement de l'industrie du verre.

POGGIALE.

Le Year-Book of Pharmacy pour l'année 1876 vient de paraître. Ce recueil résume les publications scientifiques relatives à la pharmacie, à la matière médicale et à la chimie, parues dans le monde entier du 1er juillet 1875 au 30 juin 1876. Il renferme les comptes rendus des séances de *British Pharmaceutical Conference*, et tout particulièrement ceux de la 13e session tenue à Glascow en septembre 1876. Un volume in-8° de 718 pages. — Londres, librairie G. et A. Churchill.

Investigacion del aceite de semillas de algodonero en los olivas; par MM. D. SANTIAGO BONILLA MIRAT et D. ANGEL BELLOGIN AGUASAL. Brochure in-8° de 40 pages. Valladolid, 1877. Librairie de l'Université. Les deux auteurs mettent en parallèle les caractères physiques de l'huile de semences de coton et de l'huile d'olive et l'action des divers réactifs sur leurs mélanges en proportions variées.

Analyse chimique qualitative. Méthode pour la recherche des acides inorganiques les plus importants; par M. Louis CRISTI, professeur agrégé de chimie pharmaceutique à l'Université de Pavie. — Pavie 1877.

Ce travail, rédigé avec beaucoup de soin, comprend quatre tableaux ; c'est un guide très-utile pour lés étudiants qui fréquentent les laboratoires de chimie.

Travaux du conseil d'hygiène publique et de salu-

brité du département de la Gironde, pendant l'année 1876. 1 vol. in-8°. — Ce volume renferme le rapport général sur les travaux du conseil, par M. Martin-Barbet, secrétaire général, un grand nombre de rapports sur les établissements classés, sur trois cimetières, sur les conserves de pois verdis par le sulfate de cuivre, l'inspection des pharmacies, le concours de vaccine et sur l'emploi en agriculture de l'engrais humain à l'état liquide.

Compte rendu de la XIV° session du Congrès des Sociétés de pharmacie de France, tenue à Clermont-Ferrand en 1876; par M. Gonod, secrétaire général. — Ce compte rendu comprend plusieurs questions professionnelles, les statuts de l'Association générale des pharmaciens, une analyse de la conférence de M. Wurtz sur les matières colorantes extraites du goudron, un compte rendu sommaire de l'inauguration de l'Observatoire metéorologique du Puy-de-Dôme.

Divers travaux scientifiques ont été psésentés par MM. Collin, de Verdun, les professeurs Heckel et Schlagdenhauffen, Gilbert, de Moulins, Benoît, de Joigny, les professeurs Oberlin et Schlagdenhauffen, Bastide, de Béziers, et Dupuy, de Bruxelles.

M. le professeur Huguet a été chargé de présenter un rapport sur les travaux scientifiques envoyés au Congrès. Le mémoire de M. Collin, de Verdun, sur la structure anatomique des quinquinas, accompagné d'un album de coupes microscopiques, a obtenu la première médaille d'or. — Clermont-Ferrand, imprimerie F. Thibaud, 1877; in-8°.

Séance publique annuelle de l'Académie des sciences du 23 avril 1877.

I. —*Prix décernés.* Prix Barbier. Ce prix a été décerné à notre collaborateur M. Planchon. MM. Gallois et Hardy. M. Lamarre. Une récompense de 500 francs.

Prix extraordinaire de 6,000 *francs.* — M. Ledieu.

Physique. — Prix Bordin. M. Violle, une récompense de 2,000 francs; MM. Crova et Vicaire, un encouragement de 1,000 francs.

Statistique. — Mentions honorables, MM. Bertillon, Heuzé et Delaunay.

Chimie. — Prix Jecker, M. Cloez.

Prix Desmazières. — M. Bornet, M. Müntz, un encouragement de 500 francs.

Médecine et chirurgie. — Trois prix. MM. Feltz et Ritter, M. Paquelin, M. Perrin.

Physiologie expérimentale. — Prix, MM. Morat et Toussaint. Médaille de 500 francs, M. Mialhe.

Arts insalubres. — Prix, M. Melsens.

Prix Cuvier. — M. Fouqué.

Prix Delalande-Guérineau. — MM. Filhol et Vélain.

II. — *Prix proposés* pour les années 1877, 1878, 1879, 1880 et 1883. (Voir les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, n° 17, 23 avril 1877, p. 889.)

Le prix Jecker, qui est porté à 10,000 francs, à partir de 1877, sera décerné *tous les ans* aux auteurs des travaux que l'Académie jugera les plus propres à hâter les progrès de la *chimie organique.*

III. — M. Dumas a prononcé ensuite l'éloge historique d'Alexandre et Adolphe Brongniart, membres de l'Académie des sciences.

Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Lyon. — Sont nommés professeurs : MM. Renaut, Monoyer (physique médicale), Glénard (chimie médicale et pharmaceutique), Chauveau, Tessier, Lépine, Ollier, Desgranges, Bouchacourt, Gayet, Gailleton, Rollet, Gromier (médecine légale et toxicologie), Paulet, Cauvet (matière médicale), Lortet (histoire naturelle).

MM. Picard, Pierret, Mayet, Bondet, Berne, Tripier, Arthaud, Soulier, Crolas (pharmacie), sont nommés chargés de cours.

M. Lortet est nommé doyen. M. Duchamp est chargé des fonctions d'agrégé (histoire naturelle et pharmacie).

Académie de médecine. — L'Académie a adopté la résolution suivante :

M. J. J. Cazenave, correspondant de l'Académie depuis l'année 1836, a publié, dans les annonces du journal le *Salut public* de Lyon du 21 avril 1877, un article-réclame qui a péniblement impressionné le corps médical. L'Académie n'a pu lire, sans en être vivement émue, cet appel scandaleux à la publicité, dans lequel M. J. J. Cazenave affiche hautement son titre de correspondant. L'Académie n'hésite pas à lui infliger un blâme public et à le rayer du nombre de ses correspondants.

La séance publique de l'Académie des sciences médicales de Catalogne a eu lieu à Barcelone le 25 mars 1877, sous la présidence du recteur de l'Université. Le secrétaire général, M. José Cases y Montserrat, a prononcé un discours d'inauguration et M. Tomas Lletget a lu un travail sur la lumière et le calorique et sur l'influence de ces agents sur l'organisme. L'Académie a proposé trois prix dont les deux suivants intéressent la pharmacie et la chimie :

1° Critique rationnelle des classifications pharmacologiques avec l'indication des bases de la pharmacologie naturelle;

2° Bases de la nomenclature chimique actuelle; sa réforme en harmonie avec les théories unitaires.

Les mémoires écrits en langue espagnole devront être adressés avant le 30 septembre 1877 au secrétariat de cette Académie, place de la Lana, n° 11. L'Académie a publié ses statuts et son règlement intérieur.

Société de prévoyance des pharmaciens de première classe du département de la Seine. Présidence de M. Duroziez.

Un sociétaire sollicite la poursuite en diffamation d'un confrère qui, dans un article-réclame, inséré dans la plupart des journaux politiques, a visé en termes désobligeants les pharmaciens de Paris. Le conseil regrette l'emploi de pareils procédés, mais ne croit pas devoir intervenir.

Lecture est donnée des différents rapports qui ont été présentés à l'assemblée générale annuelle du 18 avril.

Le conseil arrête ainsi qu'il suit la liste des candidats pour les élections qui ont eu lieu le 18 avril : MM. Capgrand, vice-président ; Duroziez, Bretonneau, Dethan, G. Grignon, de Neuilly ; Laroche, Yvon, conseillers.

Décisions judiciaires. — MM. F. et B. ont été condamnés en police correctionnelle le 16 février pour avoir exploité illégalement une pharmacie, 14, rue des Lombards. Le jugement leur inflige 500 francs d'amende, 300 francs de dommages-intérêts, les dépens et la fermeture de l'officine.

MM. J. et D. ont été condamnés le 23 février, pour le même motif, à la même amende, 400 francs de dommages-intérêts, aux dépens, à la fermeture de la pharmacie et à l'apposition d'affiches. Ces deux jugements ont été confirmés en appel.

M. D. a été condamné pour vente de remède secret (papier Ricou) à 100 francs d'amende.

Le 28 avril 1877, le tribunal de première instance de la Seine a condamné la veuve Crosnier et M. L., pharmacien, à 50 francs d'amende et aux frais du procès, pour annonce et mise en vente d'un remède secret, dit *Pilules Crosnier.*

MM. Chastaing et Gay viennent d'être nommés pharmaciens des hôpitaux de Paris, à la suite d'un concours dont les juges étaient : MM. Bouis, Bourgoin, Ferrand, Méhu, Personne, Proust et Vialla.

M. Marcailliou est nommé pharmacien-major de 1re classe.

Nous avons le regret d'annoncer la mort de notre éminent confrère M. Caventou, professeur honoraire à l'École supérieure de pharmacie, membre de l'Académie de médecine. On lui doit, ainsi qu'à Pelletier, la découverte de la quinine qui a déjà rendu tant de services à l'humanité.

École de médecine et de pharmacie de Poitiers. — M. Mauduyt est nommé professeur adjoint de pharmacie.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Marche à suivre pour déterminer la nature d'une résine, d'une gomme-résine, etc.; par M. Ed. Hirschsohn (1).

* Le chloroforme dissout complétement la drogue.

** L'éther dissout complétement la drogue.

*** La solution éthérée se trouble quand on l'additionne d'alcool.

I. La solution alcoolique est troublée par le perchlorure de fer, et le trouble disparaît si l'on élève la température.

L'hydrate de chloral colore le baume en rouge violet... *Baume du Canada.*

II. La solution alcoolique n'est pas troublée par le perchlorure de fer.

A. La drogue est liquide; mélangée à son volume d'éther de pétrole; elle donne un mélange limpide.

a. La solution bromée colore la solution chloroformique en jaune, puis en violet et en bleu... *Baume de copahu de Maranham.*

b. La solution bromée ne produit aucune coloration. *Baume de copahu de Para.*

B. La drogue est solide et ne se dissout qu'en partie dans l'éther de pétrole. La solution d'iode lui donne une couleur rouge violet... *Mastic* (sorte ordinaire).

---

(1) *Beitraege zur Chemie der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame;* thèse de Dorpat. Saint-Pétersbourg, 1877.

Les réactifs employés sont préparés dans les proportions suivantes : 1° la *solution bromée* contient 1 partie de brome pour 20 parties de chloroforme; 2° la solution de perchlorure de fer contient 1 partie de perchlorure de fer cristallisé et 10 parties d'alcool à 95 p. 100; 3° la solution iodée est préparée avec de l'éther de pétrole bouillant à 60° C.; 4° l'éther de pétrole est choisi bouillant entre 25 et 40° C.

*** La solution éthérée donne avec l'alcool un mélange limpide.

I. L'alcool dissout complétement la drogue.

A. Le perchlorure de fer colore en bleu la solution alcoolique.

a. L'acétate de plomb précipite la solution alcoolique. L'acide sulfurique dissout la drogue et se colore en rouge cerise. *Résine de gaïac.*

b. L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. L'acide sulfurique dissout la drogue et se colore en jaune brun.

Caragne (aceyta americana).

B. Le perchlorure de fer colore la solution alcoolique en brun ou en verdâtre.

a. L'acétate de plomb précipite la solution alcoolique, et le précipité ne se dissout pas à chaud.

aa. La solution de carbonate de soude dissout en partie la drogue à la température ordinaire. La solution d'hydrate de chloral colore peu à peu en rouge violet, avec des raies bleues, le résidu de l'évaporation de l'extrait obtenu avec l'éther de pétrole...

Résines et baumes de Conifères.

bb. La solution de carbonate de soude ne dissout rien ou très-peu de chose.

1. L'extrait obtenu avec l'éther de pétrole est incolore. Le réactif chloral ne produit pas de coloration ou seulement une faible teinte verte. *Mastic de Bombay.*

1. L'extrait obtenu avec l'éther de pétrole est coloré :

2. En brun foncé. Le chloral colore en brun... *Résine Mani.*

2. En jaune brun. Le chloral colore peu à peu en rouge violet terne... *Résine Caragne.*

2. En jaune brun. Le chloral donne une magnifique coloration violette, comme aussi la solution de brome.

Caranna hedionda.

b. L'acétate de plomb précipite la solution alcoolique, et le précipité se dissout à chaud.

aa. La solution de brome colore en rouge...

Résine de gaïac du Pérou.

bb. Pas de coloration. *Mastic d'Alexandrie.*

C. L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. L'ammoniaque donne un mélange trouble... *Sangdragon.*

II. L'alcool dissout incomplétement.

A. L'acétate de plomb donne un trouble que la chaleur fait disparaître... *Copahu du Brésil.*

B. L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. La drogue est franchement cristalline. Le carbonate de soude ne la dissout pas non plus à chaud.

a. La solution de brome donne peu à peu une coloration verte.

aa. L'alcool chlorhydrique colore en violet ou en bleu. *Élémi.*

bb. L'alcool chlorhydrique colore en brun... *Élémi.*

b. La solution de brome colore en violet... *Élémi.*

c. La solution de brome ne colore pas...

Elémi (Amyris elemifera, royal).

** L'éther dissout incomplétement.

*** L'alcool dissout complétement.

I. L'acide sulfurique colore en rouge cerise le résidu de l'évaporation de l'extrait par l'éther de pétrole. La drogue ne renferme pas d'acide cinnamique. *Benjoin de Siam.*

II. L'acide sulfurique ne colore pas l'extrait à l'éther de pétrole ou le colore légèrement en brun clair. La drogue contient de l'acide cinnamique. *Benjoin de Sumatra, baume de Tolu.*

III. L'acide sulfurique colore l'extrait à l'éther de pétrole en jaune brun passant au violet... *Baume de Pérou noir.*

*** L'alcool dissout incomplétement.

I. Le perchlorure de fer donne un précipité qui ne se dissout pas à chaud, et qui est insoluble dans l'éther.

Copal du Brésil.

II. Le perchlorure de fer ne produit pas de trouble ou n'en donne qu'un très-faible, que l'ébullition fait disparaître.

A. La solution éthérée est troublée par l'alcool.

a. L'alcool chlorhydrique se colore en brun. L'hydrate de chloral colore en vert le résidu de l'extrait à l'éther de pétrole.

Dammar.

b. L'alcool chlorhydrique se colore en rouge brique. Le chloral colore l'extrait à l'éther de pétrole en rouge carmin

passant au violet... *Baume de Pérou blanc.*

B. La solution éthérée forme avec l'alcool un mélange limpide.

a. L'ammoniaque ne trouble pas la solution alcoolique. La solution de brome donne une coloration bleue. *Résine de Ceradia.*

b. L'ammoniaque trouble la solution alcoolique. La solution de brome colore en verdâtre... *Baume de la Mecque.*

* Le chloroforme ne dissout pas ou dissout incomplétement.

** L'éther dissout complétement.

*** La solution éthérée est colorée en rouge. L'ammoniaque ne trouble pas la solution alcoolique...

Sangdragon du Pterocarpus Draco.

*** La solution éthérée est jaune ou incolore.

I. L'acétate de plomb ne précipite pas la solution alcoolique.

Résine de Podocarpus.

II. L'acétate de plomb précipite la solution alcoolique, et le précipité ne se redissout pas à chaud... *Sandaraque.*

** L'éther dissout incomplétement.

*** L'alcool trouble la solution éthérée.

I. La solution alcoolique n'est pas troublée par l'ammoniaque.

A. Le mélange ammoniacal est jaune. La résine donne avec l'acide sulfurique une coloration jaune brun, qui devient violette par une addition d'alcool... *Résine d'Euryops.*

B. Le mélange ammoniacal est rouge carmin....

Laque de Sonora.

II. L'ammoniaque trouble la solution alcoolique.

A. Le perchlorure de fer colore en vert. La drogue contient de l'acide cinnamique. L'acétate de plomb donne un précipité.

Storax liquide.

B. Le perchlorure de fer colore en brun ou ne colore pas.

a. La drogue contient de l'acide cinnamique et ne donne pas de précipité avec l'acétate de plomb.... *Baume liquidambar.*

b. La drogue ne contient pas d'acide cinnamique, et ne donne pas de précipité par l'acétate de plomb.

Résine d'Euphorbia Tirocalli.

*** La solution éthérée donne avec l'alcool un mélange limpide.

I. L'alcool dissout complétement. Le perchlorure de fer colore en brunâtre foncé.

A. La solution alcoolique est rouge.

a. L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. L'extrait chlorofomique est incolore.

Résine de Xanthorrhœa quadrangularis.

b. La solution alcoolique est jaune. L'acétate de plomb ne précipite pas. *Résine jaune de Xanthorrhæa.*

II. L'alcool dissout incomplétement.

A. La solution alcoolique n'est pas troublée par l'ammoniaque.

a. Le mélange ammoniacal précédent est violet, et l'acétate de plomb y produit un précipité violet. *Gomme laque.*

b. Le mélange ammoniacal est jaune ou incolore.

aa. Le perchlorure de fer colore l'extrait alcoolique en noir. L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. *Gomme-gutte.*

bb. Le perchlorure de fer donne un précipité que l'éther ne dissout pas, même à chaud. L'acétate de plomb ne donne pas de précipité.

aaa. Un mélange d'alcool et d'éther dissout complétement et facilement la drogue.

La solution bromée précipite la solution de la résine dans le chloroforme. *Copal austral.*

1. La solution de brome ne précipite pas. *Copal de Manille.*

bbb. Un mélange d'alcool et d'éther dissout incomplétement. *Copal des Indes Orientales. Copal d'Afrique.*

B. La solution alcoolique est troublée par l'ammoniaque.

a. Le perchlorure de fer donne un précipité insoluble dans l'éther, même à chaud. *Copal de Bornéo.*

b. Le perchlorure de fer ne précipite pas.

aa. Un mélange d'alcool et d'éther dissout complétement. L'hydrate de chloral colore en bleu et en bleu violet l'extrait obtenu par l'éther de pétrole.

Baume de Liquidambar Styraciflua.

bb. Le mélange d'alcool et d'éther dissout incomplétement.

aaa. La drogue contient du soufre.

1. Elle donne de l'ombelliférone à la distillation sèche.

2. L'acide chlorhydrique colore en orangé l'extrait obtenu

par l'essence de pétrole. L'hydrate de chloral colore en vert. *Sagapénum persan.*

2. L'acide chlorhydrique colore en bleu violet; le chloral en rose passant au framboisé et au violet. *Sagapénum du Levant.*

2. L'acide chlorhydrique ne colore pas. La solution de la drogue dans l'acide sulfurique est d'un jaune brun, elle présente une fluorescence bleue. L'acide azotique colore la résine de cette gomme-résine en vert malachite. *Asa fœtida ordinaire.*

1. Pas d'ombelliférone à la distillation sèche.

2. La solution de carbonate de soude est colorée par la drogue en brun clair, et le liquide n'éprouve aucun changement par l'acide acétique. L'acétate de plomb ne donne rien. *Asa fœtida du Ferula alliacea.*

2. La solution de carbonate de soude donne une émulsion qui ne peut pas être filtrée.

3. L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. La solution d'iode n'éprouve aucun changement. *Bdellium de l'Inde.*

3. L'acétate de plomb donne immédiatement ou en quelques minutes un précipité, soluble à chaud. La solution d'iode éprouve un changement. *Bdellium d'Afrique.*

bbb. La drogue ne contient pas de soufre.

1. Elle donne de l'ombelliférone à la distillation sèche.

2. L'éther de pétrole donne un extrait qui est coloré par l'acide chlorhydrique et par l'hydrate de chloral.

3. L'acide chlorhydrique colore en orangé, l'hydrate de chloral en vert. *Galbanum persan.*

3. L'acide chlorhydrique colore en rouge violet. L'hydrate de chloral colore en verdâtre. *Galbanum du Levant* du commerce actuel.

3. L'acide chlorhydrique colore en bleu violet. L'hydrate de chloral en rouge carmin. *Galbanum du Levant* du commerce d'autrefois.

2. L'acide chlorhydrique ne colore pas. L'hydrate de chloral colore en brun clair. *G. Ammoniaque d'Afrique.*

2. Pas d'ombelliférone à la distillation sèche.

2. La solution saturée de chlorure de chaux colore la gomme-résine en jaune orangé. *G. Ammoniaque de Perse.*

2. La solution de chlorure de chaux ne colore pas.

3. L'acétate de plomb ne précipite pas.

4. La solution d'iode est modifiée. L'hydrate de chloral colore en verdâtre. *Oliban.*

4. La solution d'iode n'éprouve aucun changement. L'hydrate de chloral ne colore pas. *Myrrhe de l'Inde.*

3. L'acétate de plomb donne un précipité.

4. La solution bromée colore en rouge violet. L'hydrate de chloral colore en violet. *Myrrhe ordinaire.*

4. La solution bromée ne colore pas ou colore en jaune.

5. Le perchlorure de fer colore en jaune. *Opopanax.*

5. Le perchlorure de fer colore en brunâtre. *Euphorbe.*

Présence de l'acide succinique dans les raisins verts; par MM. Brandenburg et H. Brunner (1). Pour constater la présence de l'acide succinique dans les raisins non mûrs, MM. Brandenburg et Brunner en saturent le jus avec de la craie, puis ils le filtrent et le portent à l'ébullition pour prévenir sa fermentation ; cela fait, ils le filtrent une seconde fois et le concentrent en une masse épaisse. Celle-ci est à son tour traitée par l'eau chaude, le liquide est soumis à l'action du noir animal, après quoi on le concentre; abandonnée dans un milieu froid, la liqueur dépose des croûtes cristallines blanches constituées par du succinate de chaux.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur les combinaisons de l'acide phtalique avec les phénols, sur la fluorescéine et ses dérivés; par M. Baeyer (2).

---

(1) *Zeitschr. d. Allg. österr. Apotheker Vereines*, 20 janvier 1877.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, 1876.
Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXXIII, p. 1 à 74.
Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXVII, p. 67.

— I. M. Baeyer désigne sous le nom de *phtaléines* des matières colorantes généralement cristallisées qui résultent de l'action de l'acide phtalique anhydre $C^{16}H^{4}O^{6}$, sur le phénol, la résorcine, l'orcine, etc., avec élimination d'eau.

On prépare la *phtaléine du phénol*, $C^{40}H^{14}O^{8}$, en chauffant pendant 10 heures, à 120°, 10 parties de phénol, 5 d'anhydride phtalique et 4 d'acide sulfurique concentré; on fait bouillir avec de l'eau et l'on traite le résidu par la soude. L'anhydride de la phtaléine du phénol ne se dissout pas; la solution, après addition d'acide acétique, laisse précipiter la phtaléine; on la fait bouillir avec de l'eau pour la transformer en cristaux. En traitant la phtaléine dissoute dans l'alcool par le double de son poids de brome dilué dans l'acide acétique, on obtient la *phtaléine tétrabromée* $C^{40}H^{10}Br^{4}O^{8}$ qui cristallise en petits prismes incolores. En faisant fondre la phtaléine avec 3 parties de potasse pendant 24 heures, il se forme de l'*hydrate de phénol-phtaléine*, $C^{40}H^{14}O^{8} + 2H^{2}O^{2}$. L'acide acétique anhydre donne avec la phtaléine un *dérivé biacétylique* fusible à 143°.

La *phtaline du phénol* doit être considérée comme un produit d'addition de H^{2} à la phtaléine. Par l'action de l'acide sulfurique concentré il se produit de la *phtalidine* sous la forme d'une substance amorphe jaune qui correspond à la formule $C^{40}H^{14}O^{6}$. La *phtaline* et la *phtalidine bromées* sont représentées, la première, par la formule $C^{40}H^{10}Br^{4}O^{6},H^{2}O^{2}$, et la seconde par la formule $C^{40}H^{10}Br^{4}O^{6}$.

La *phénolphtalidéine*, $C^{40}H^{14}O^{8}$, se forme en oxydant la phtalidine. Elle donne un *dérivé biacétylique*, un *chlorure* $C^{40}H^{12}Cl^{2}O^{4}$ et un *dérivé tétrabromé*.

II. — La *fluorescéine*, découverte par M. Baeyer, s'obtient par le procédé de M. Fischer, en chauffant à environ 200° un mélange d'une molécule d'acide phtalique anhydre et de deux molécules de résorcine sèche. La masse, devenue solide, est traitée par l'eau bouillante puis par 3 parties d'acide acétique anhydre pour transformer la fluorescéine formée en dérivé acétique. Le composé acétique est ensuite précipité par un excès d'alcool sous forme de lamelles jaunes, puis purifié en le faisant cristalliser dans l'acétone. Enfin on le décompose à chaud par la

potasse caustique et l'on ajoute à la solution alcaline de l'acide acétique qui précipite la fluorescéine.

La fluorescéine cristallise en aiguilles d'un jaune clair, se dissout difficilement dans l'alcool et dans l'acétone et donne avec l'ammoniaque *une belle fluorescence verte caractéristique*, qui permet de reconnaître de faibles quantités de résorcine. Sa composition est représentée par la formule $C^{40}H^{12}O^{10}$. Elle constitue un acide faible, un phénol, et forme des sels avec l'ammoniaque, les alcalis, la chaux, la baryte, etc. L'acide azotique fumant donne avec ce corps des dérivés nitrés, le chlore le détruit, mais le brome et l'iode produisent des composés par substitution. L'acide sulfurique le dissout en lui communiquant une couleur rouge foncé et peut former un dérivé sulfurique $C^{40}H^{12}O^{10},SO^{3}$, sous la forme decristaux prismatiques jaunes fusibles vers 140-150°. La fluorescéine teint la soie et la laine en jaune, qui devient rouge au contact des vapeurs de brome par suite de la formation d'*éosine*.

L'acide acétique anhydre donne avec la fluorescéine la *diacétylfluorescéine*. Elle forme des lamelles jaunes solubles dans l'acide acétique cristallisable, fusibles à 200° et insolubles dans les alcalis.

Si l'on chauffe à 120° le sel potassique de la fluorescéine avec deux molécules de bromure d'éthyle dissous dans 10 fois son poids d'alcool, si l'on étend d'eau et si, après y avoir ajouté du carbonate de soude, on agite avec l'éther, ce dernier abandonne *l'éthylfluorescéine* sous la forme d'une masse cristalline qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

L'*éthylfluorescéine* $C^{40}H^{10}O^{8},(C^{4}H^{6}O^{2})H^{2}O^{2}$ cristallise en aiguilles jaune clair, fusibles à 155-156°, et très-solubles dans l'alcool, l'esprit de bois, la benzine, le chloroforme.

On obtient la *diéthylfluorescéine* $C^{40}H^{10}O^{6}(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}$ par l'action du bromure d'éthyle en solution alcoolique sur le sel d'argent de la fluorescéine, à 120°. La solution alcoolique possède une fluorescence jaune très-prononcée.

La *fluorescéine peut fixer une molécule d'eau sans se décomposer*, en la faisant bouillir dans un grand excès de soude. Si l'on pousse plus loin l'action de la soude et qu'on reprenne par l'eau, on obtient une solution jaune sale qui se trouble par l'ad-

dition d'un acide et laisse déposer peu à peu des cristaux jaunâtres; les eaux mères fournissent ensuite des lamelles nacrées incolores ou jaunes. On redissout ces dernières dans la soude, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir, puis on ajoute de l'alcool à la solution. Par un repos prolongé celle-ci laisse déposer des cristaux jaunâtres, mats et striés qui constituent la *phtaléine-monorésorcine*. Ce corps fond vers 200°, est peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis. Dissous dans les alcalis, il prend une couleur jaune. La phtaléine-monorésorcine a pour formule $C^{28}H^{10}O^{10}$.

Lorsqu'on fond la monorésorcine-phtaléine avec de la résorcine, elle se combine avec une seconde molécule de ce corps pour former la fluorescéine. Il se forme même de la fluorescéine sans addition de résorcine lorsqu'on chauffe la monorésorcine-phtaléine au-dessus de son point de fusion; il se sublime en même temps de l'acide phtalique probablement suivant l'équation :

$$2C^{28}H^{10}O^{10} = C^{40}H^{12}O^{10} + C^{16}H^{6}O^{8} + 2H^{2}O^{2}.$$

Monorésorcine-phtaléine. Fluorescéine. Acide phtalique.

Dérivés de substitution de la fluorescéine. Dinitrofluorescéine. — Pour préparer ce corps on dissout 5 grammes de fluorescéine dans 100 grammes d'acide sulfurique concentré, on refroidit cette solution à 9° et l'on y ajoute 10 grammes d'acide nitrique fumant et froid. La solution donne alors avec l'eau un précipité jaune qui est la dinitrofluorescéine impure et dont la purification n'a pas été encore possible.

On obtient par l'action de l'acide acétique anhydre sur ce composé la *diacétyle-dinitrofluorescéine*, $C^{40}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{6}(O^{2}C^{4}H^{3}O^{2})$, sous la forme d'aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther acétique. La dinitrofluorescéine traitée par une solution bouillante et très-concentrée de potasse caustique se transforme en *hydrate de dinitrofluorescéine*, $C^{40}H^{12}(AzO^{4})^{2}O^{12}$. La solution alcaline devient d'abord rouge, puis bleu foncé; l'addition d'un acide y produit un précipité jaune qui se redissout dans les alcalis avec une couleur bleue. L'éther dissout cet hydrate; en ajoutant de l'alcool à la liqueur éthérée et en distillant l'éther, il se

forme des cristaux brillants rouges. L'auteur a obtenu aussi la *tétranitrofluorescéine*. Ces dérivés nitrés sont réduits par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Action du brome sur la fluorescéine. — M. Baeyer a obtenu trois dérivés bromés, la *bromofluorescéine*, la *dibromofluorescéine* et la *tétrabromofluorescéine*, en traitant la fluorescéine en suspension dans l'alcool ou dans l'acide acétique par 1, 2 ou 4 molécules de brome.

La *bromofluorescéine* est amorphe, jaune rouge, soluble dans les alcalis, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

La *bibromofluorescéine*, $C^{40}H^{10}Br^{2}O^{6}$, cristallise en aiguilles brunes, dures, douées d'un éclat vert foncé, fusibles à 260-270°. Elle donne un dérivé diacétylé $C^{40}H^{8}Br^{2}O^{6}$ $(O^{2}C^{4}H^{3}O^{2})$ cristallisable en aiguilles incolores et fusible à 208-210°.

La *trétabromofluorescéine* ou éosine, $C^{40}H^{8}Br^{4}O^{10}$, forme des cristaux jaune rouge. L'éosine est un acide plus puissant que la fluorescéine et produit des sels alcalins très-solubles. Elle donne avec la potasse l'*éosinate de potasse*, $C^{40}H^{6}Br^{4}O^{10}K^{2}6H^{2}O^{2}$. Ce sel cristallise en prismes confus à reflets bleus et verts qui constituent l'éosine soluble du commerce. Pour le faire cristalliser, on le dissout à chaud dans la moitié de son poids d'eau, on y ajoute de l'alcool et l'on abandonne la solution au repos.

L'auteur a préparé et étudié les éosinates d'ammonium, de baryum, de calcium, de cadmium, d'argent et de plomb.

Éthyléosine (érythrine) $C^{40}H^{6}Br^{4}O^{6}$, $O^{2}C^{4}H^{5}$, $H^{2}O^{2}$. — Pour la préparer, on chauffe à 140-150°, l'éosinate de potasse dans l'alcool, avec une quantité équivalente de sulfovinate de potasse. Par le refroidissement le tout se prend en une gelée parsemée de cristaux brillants qu'on isole en traitant le produit total par l'eau. La solution filtrée donne par les acides un précipité d'éosine. Les cristaux constituent le sel de potasse et d'éthyléosine ou d'érythrine. Pour isoler celle-ci, on sature la solution étendue par l'acide acétique; le produit se dépose lentement par l'évaporation en aiguilles métalliques rouges, groupées en faisceaux. L'éthyléosine s'obtient en beaux cristaux par l'addition d'eau à sa solution dans un mélange d'acide acétique et d'alcool.

Éthyléosinate de patasse $C^{40}H^{6}Br^{4}O^{6}(O^{2}C^{4}H^{5})K^{2}O^{2}$. — Les carac-

tères de ce sel diffèrent peu de ceux de l'éosinate. Il cristallise en rhomboèdres doués d'un éclat métallique vert très-prononcé. L'auteur a obtenu aussi les sels d'argent et de plomb de l'éthyléosine.

Éthyléosine incolore. — Quand on fait agir en tubes scellés le bromure ou l'iodure d'éthyle sur l'éosinate d'argent en présence de vingt fois son poids d'alcool, il se produit de l'éthyléosine isomère incolore, en même temps que la diéthyléosine. Pour séparer ces deux produits, on fait bouillir plusieurs fois le mélange avec de l'alcool. Les premiers cristaux sont formés d'éthyléosine. On achève la séparation en chauffant avec de la potasse alcoolique faible qui ne dissout que l'éthyléosine; on sépare de nouveau celle-ci par l'acide acétique.

Diéthyléosine $C^{40}H^{6}Br^{4}O^{6}(O^{2}C^{4}H^{5})^{2}$. — Elle forme de petits cristaux rouges très-nets d'apparence rhomboédrique, solubles dans le chloroforme et dans l'acide acétique avec une couleur rouge.

L'auteur a obtenu aussi la *méthyléosine* et l'*acétyléosine*.

Chlorure d'éosine $C^{40}H^{6}Br^{4}O^{6}Cl^{2}$. — On le prépare en faisant agir à 100° le perchlorure de phosphore sur l'éosine; on lave le produit par une dissolution faible de potasse, on le dissout dans l'acide sulfurique concentré, à 150°, et l'on étend la solution de trois fois son volume d'alcool. On porte ensuite le liquide à l'ébullition et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la cristallisation commence. Le chlorure d'éosine se dépose en fines aiguilles incolores, fusibles, sublimables, solubles dans l'acide sulfurique et très-stables en présence des alcalis.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie la solution alcaline bleue d'hydrate d'éosine, elle devient jaune rouge. Si l'on ajoute successivement à la solution de l'eau puis de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaune que l'on dissout dans l'alcool chaud. On étend alors d'eau la solution alcoolique, on continue à chauffer et l'on obtient ainsi de petits cristaux presque incolores, fusibles à 218-220°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et dans les alcalis, avec une couleur jaune; c'est la *dibromorésorcine-phtaléine*, $C^{28}H^{8}Br^{2}O^{10}$.

La *dibromorésorcine* $C^{12}H^{4}Br^{2}O^{4}$ cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 92-93°, solubles dans les alcalis.

La *dibromodinitrofluorescéine* $C^{40}H^{8}Br^{2}(AzO^{4})^{2}O^{10}$ se produit par l'action de l'acide nitrique fumant sur la dibromofluorescéine. Elle forme des cristaux brillants jaunes.

Sur quelques dérivés de l'acide santonique; par M. Cannizzaro (1). — *Acide hydrosantonique* $C^{30}H^{22}O^{8} = C^{30}H^{20}O^{8} + H^{2}$. — Si l'on fait agir sur le santonate de soude en solution l'amalgame de sodium, on obtient par le refroidissement un sel de soude cristallisé en lames micacées qui renferme le nouvel acide, On sépare ce sel des eaux mères alcalines, on le fait cristalliser dans l'eau distillée, et, après l'avoir dissous de nouveau dans l'eau, on précipite l'acide hydrosantonique en versant de l'acide chlorhydrique dans la solution. Ou lave l'acide précipité et on le fait cristalliser dans l'éther.

Cet acide est blanc, fusible vers 170°, en se décomposant, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'acide santonique; il dévie à droite la lumière polarisée. Il est monobasique comme le prouve la composition du sel de soude $C^{30}H^{21}NaO^{8}$ et du sel de potasse $C^{30}H^{21}KO^{8}$. Ces sels cristallisent facilement.

Les chlorures d'acétyle et de benzoïle forment, en réagissant sur cet acide, non des dérivés acétylique et benzylique de l'acide hydrosantonique, mais un anhydride que M. Cannizzaro désigne sous le nom d'*hydrosantonide*. Il nomme donc ces deux dérivés *acétylhydrosantonide* et *benzylhydrosantonide*. On obtient le premier en faisant réagir à une douce chaleur dans un appareil à reflux l'acide hydrosantonique sur un excès de chlorure d'acétyle et en distillant l'excès de chlorure d'acétyle. Il se produit une substance solide ctistallisée en aiguilles fusibles entre 204° et 204°,5 sans altération, presque insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther. Chauffée avec de l'eau à 240° dans des tubes fermés, elle se transforme en acide acétique et en une matière huileuse.

Les résultats de l'analyse s'accordent avec la formule

$$C^{34}H^{22}O^{8} = \underset{\text{Acide hydrosantonique.}}{C^{30}H^{22}O^{8}} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^{4}H^{3}ClO^{2}} - HCl - H^{2}O^{2}$$

---

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1876, p. 341.

Le *benzoylhydrosantonide*, $C^{44}H^{24}O^{8}$, se prépare en traitant l'acide hydrosantonique par le chlorure de benzoïle. C'est une substance blanche cristallisée en aiguilles, fusible entre 156° et 157°. Chauffée dans des tubes fermés à 120-130°, avec une solution alcoolique d'ammoniaque, elle donne un composé azoté (*hydrosantonamide?*) cristallisable, soluble dans l'alcool. Sa composition correspond à la formule $C^{30}H^{21}O^{6}AzH^{2}$.

Acide métasantonique. — L'auteur a obtenu cet acide en traitant l'hydrosantonate de soude par le nitrate d'argent qui donne un abondant précipité blanc d'hydrosantonate d'argent. On chauffe la liqueur pendant une heure, on y ajoute de temps en temps une solution de soude afin de précipiter tout l'argent à l'état d'oxyde. On filtre ensuite la solution, on y ajoute de l'acide nitrique qui sépare l'acide métasantonique cristallisé. Pour le purifier on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther.

Cet acide fond entre 161° et 167°, en se décomposant. Il a pour formule $C^{30}H^{20}O^{8}$, comme l'acide santonique. Il est monobasique; le sel d'argent est représenté par la formule $C^{30}H^{19}AgO^{8}$. C'est l'étude cristallographique faite par le professeur Strüver qui a démontré que les acides santonique et métasantonique forment deux acides différents l'un de l'autre. Le pouvoir rotatoire de l'acide métasantonique est plus élevé que celui de l'acide santonique, lorsqu'on les compare dans le même dissolvant. POGGIALE.

UNION SCIENTIFIQUE DES PHARMACIENS DE FRANCE.

(Suite.)

Note sur l'existence de l'arsenic dans les bouchons et les tubes en caoutchouc vulcanisé du commerce; par M. E. FILHOL.

Pendant le cours d'une série de recherches sur des composés où je soupçonnais l'existence de l'arsenic, j'ai eu recours, pour rechercher ce corps, au procédé de M. Schneider, qui consiste, comme on sait, à traiter les matières suspectes par de l'acide

sulfurique et du sel marin pour transformer l'arsenic en chlorure, et à faire passer la vapeur contenant le chlorure d'arsenic dans de l'eau distillée, pour régénérer de l'acide arsénieux et de l'acide chlorhydrique.

Le mélange suspect ayant été mis dans un ballon bouché avec un bouchon en caoutchouc vulcanisé neuf traversé par un tube de verre qui conduisait la vapeur dans l'appareil laveur, je fis l'opération à la manière ordinaire et je constatai l'existence d'une petite quantité d'arsenic dans l'eau où s'étaient condensées les vapeurs. Il résulte de ce qui précède que l'acide chlorhydrique gazeux agissant sur les bouchons en caoutchouc valcanisé leur enlève un peu d'arsenic. En faisant passer l'acide chlorhydrique à travers un tube en caoutchouc vulcanisé neuf, j'ai obtenu une quantité plus notable d'arsenic. Des essais exécutés àblanc, avec les mêmes réactifs, en supprimant les bouchons et les tubes de caoutchouc, m'ont prouvé que l'arsenic trouvé pendant les opérations antérieures provenait bien de ces derniers. Le fait que je signale me paraît avoir une importance qui n'échappera certainement à personne, car il prouve qu'il serait facile de commettre des erreurs graves si l'on employait, pour monter des appareils destinés à la recherche de très-faibles quantités d'arsenic dans des expertises chimico-légales, des bouchons ou des tubes en caoutchouc vulcanisé, quand on aurait recours à l'emploi du procédé de M. Schneider.

De l'essai commercial de l'acide citrique additionné d'acide tartrique, des vinaigres blancs, et de l'huile cuivrée vendue aux manufacturiers comme huile d'olive verte, dite de Malaga; par M. C. CAILLETET, correspondant de la Société de pharmacie de Paris.

En présentant cette notice à l'Union scientifique des pharmaciens de France, j'ai pour but de vulgariser des procédés d'essai pratiques permettant, à l'aide de *colorations*, de statuer à l'instant sur la qualité de la chose vendue.

I. *De l'acide citrique additionné d'acide tartrique.* — On ren-

contre de l'acide citrique qu'on a fait cristalliser avec de l'acide tartrique, ou un mélange de l'un et de l'autre, provenant de cristaux brisés.

Le bichromate de potasse, à froid, colore rapidement *en noir* l'acide tartrique avec dégagement d'acide carbonique; la réaction du même sel est très-lente sur l'acide citrique qui se colore en *infusion de café*.

Essai. — On prépare à froid une solution saturée de bichromate de potasse avec l'eau distillée. Dans un verre à expérience on introduit 10 centimètres cubes de solution *trouble* de bichromate et 1 gramme de l'acide en poudre à essayer; on agite un instant avec une baguette, de verre; après dix minutes, si l'acide est exempt d'acide tartrique, le mélange a conservé la coloration orange du bichromate; s'il a été additionné de 5 p. 100 d'acide tartrique, le mélange se colore en *brun noir;* s'il a été additionné de 1 p. 100 du même acide, la coloration est celle de l'*infusion de café*.

II. *Des vinaigres blancs.* — On trouve dans le commerce différentes espèces de vinaigre blanc provenant du vin blanc, du cidre, du poiré, de la bière, de l'acide pyroligneux additionné d'eau et d'un colorant.

Le vinaigre obtenu avec le vin blanc précipite abondamment par l'acétate de plomb; celui qui n'a pas été fabriqué avec le vin donne un précipité peu apparent. Le vinaigre de vin, qui a bouilli avec le bichromate de potasse, se colore en *rouge* plus ou moins foncé selon la quantité de tartrate qu'il renferme; cette coloration est semblable à celle du glucose qui a bouilli avec la potasse; il ne se colore pas s'il a été obtenu avec un autre liquide que le vin.

Essai. — On prend :

Solution saturée de bichromate de potassse.	5 centimètres cubes.
Vinaigre à essayer.	5 — —

On introduit le tout dans un tube à essai d'une capacité suffisante, on fait bouillir pendant 30 secondes environ ; la coloration rouge se manifeste pendant l'ébullition, elle est augmentée après refroidissement.

III. *De l'huile cuivrée, vendue aux manufacturiers comme*

huile d'olive verte, dite de Malaga. — On trouve dans le commerce une huile vendue sous le nom d'huile d'olive verte, dite de Malaga et qui n'en est pas. Cette huile est colorée par l'acétate de cuivre. Ce sel colore en vert toutes les huiles grasses en s'y dissolvant. On le fait dissoudre à chaud dans quantité suffisante d'huile, on filtre, ensuite on le mélange en proportion covenable avec une huile quelconque, principalement celle d'arachide, pour lui donner la coloration verte de l'huile d'olive de Malaga que les manufacturiers emploient pour lubrifier leurs machines.

Essai. — Dans une éprouvette à pied, de la contenance de 15 à 20 centimètres cubes, munie d'un bouchon de liége ou fermant à l'émeri, on introduit :

Éther sulfurique à 65°.	5 centimètres cubes.
Acide pyrogallique.	1 décigramme.

On fait dissoudre, ensuite on ajoute :

Huile à essayer.	10 centimètres cubes.

On ferme l'éprouvette et l'on agite un instant. En peu de temps l'huile se colore en *brun;* après repos suffisant, il se dépose du pyrogallate de cuivre.

L'huile verte dite de Malaga, et toutes les autres huiles animales et végétales, traitées par l'éther et l'acide pyrogallique, ne se colorent pas lorsqu'elles ne contiennent aucun métal en dissolution.

Cause de l'absence des alcaloïdes dans le baume tranquille; par M. LABICHE, pharmacien à Louviers.

Le baume tranquille, préparé comme l'indique le Codex, contient des alcaloïdes; mais si la décoction des plantes dans l'huile n'est pas poussée jusqu'à épuisement complet de l'humidité, ou si les plantes ont été retirées de l'huile avant l'évaporation complète de l'eau, le baume tranquille ne contient pas d'alcaloïdes.

Les faits et les observations ci-après viennent à l'appui de cette affirmation.

Si pendant la décoction des plantes dans l'huile, on essaye à plusieurs reprises l'huile et la partie aqueuse, on reconnaît que l'huile ne contient pas d'alcaloïdes; tant que la partie extractive des plantes contient de l'eau, les alcaloïdes se trouvent dans la partie aqueuse, mais quand celle-ci est réduite à l'état d'extrait sec, l'huile contient des alcaloïdes; ainsi tant qu'il restait de l'eau dans l'extrait, il suffisait de filtrer et de verser le réactif dans le liquide pour y déceler les alcaloïdes.

Si les plantes restent dans l'huile jusqu'à épuisement de toute humidité, elles retiennent beaucoup d'huile, d'où une perte notable que l'on évitera si, vers le milieu de la préparation, on les sépare en les exprimant fortement.

Si l'on prépare du baume tranquille par le procédé indiqué par M. Nurand Mouleltard, c'est encore quand toute la partie aqueuse est épuisée que l'huile contient les alcaloïdes.

Si l'on fait une infusion de feuilles sèches de belladone, que cette infusion soit chauffée avec de l'huile d'olive jusqu'à épuisement de toute humidité, c'est encore à ce moment que les alcaloïdes sont constatés dans l'huile.

Si à du baume tranquille exempt d'alcaloïde on ajoute de la teinture de belladone, et qu'après avoir fortement agité le mélange on laisse en repos pendant 24 heures, on ne constate pas d'alcaloïdes dans le baume tranquille. Si après l'agitation, on ajoute de l'eau et l'on filtre, le liquide aqueux contient les alcaloïdes.

On remarque que si l'huile a été trop chauffée après l'évaporation de l'humidité, sa couleur est un peu altérée, mais elle contient plus d'alcaloïdes.

D'où l'on peut conclure :

1° Que le baume tranquille peut avoir été préparé avec toutes les substances indiquées au Codex et ne pas contenir d'alcaloïdes, parce que l'on n'a pas poussé assez loin l'évaporation;

2° Que trop chauffée sans humidité, l'huile contiendra plus d'alcaloïdes, mais que la couleur sera altérée;

3° Que l'huile de belladone et d'autres analogues préparées suivant les prescriptions du Codex, ne doivent pas contenir d'alcaloïdes; que si elles en contiennent, c'est que la cuisson a été poussée au delà de la limite indiquée par le Codex.

Constatation des couleurs artificielles dans les sirops de groseilles, de cerises, de framboises; par M. LABICHE, pharmacien à Louviers.

Dans le commerce, les sirops ne sont souvent qu'un sirop acide aromatisé et coloré par le *carmin*, l'*orseille*, la *fuchsine*, le *suc des fruits du phytolacça decandra*. Quelquefois c'est un mélange de ce sirop avec plus ou moins de sirop vrai.

Ces fraudes sont facilement constatées à l'aide de l'alcool amylique, de l'ammoniaque, du carbonate de soude, du sous-acétate de plomb, de l'éther.

Les sirops purs ne cèdent rien à l'alcool amylique ni à l'éther. Le sous-acétate de plomb les précipite en *gris ardoise*, le carbonate de soude leur donne une couleur brune ardoisée, l'ammoniaque une couleur brune légèrement violacée.

Si après avoir mélangé ces sirops avec leur volume d'eau distillée, ils sont additionnés de sous-acétate de plomb, la couleur du précipité indique immédiatement s'il y a fraude. Agités avec l'alcool amylique, cet alcool se colorera en rose si les sirops contiennent de l'orseille ou de la fuchsine. Dans ce cas, si les sirops n'étaient qu'un sirop acide coloré, ils seraient complétement décolorés. L'ammoniaque, agitée avec de l'alcool amylique ainsi coloré, indiquera si la couleur est due à l'orseille ou à la fuchsine. Agités avec l'éther à 65°, l'éther se colorera en jaune si la couleur est due à l'orseille, l'ammoniaque décolorera la liqueur et se déposera colorée en violet.

Si, après avoir additionné les sirops de carbonate de soude, ils sont précipités par un excès de sous-acétate de plomb, la couleur du précipité est très-caractéristique pour le carmin et pour le phytolacca; il est *gris ardoise* pour le sirop pur, *blanc rose* pour celui coloré par le phytolacca, *rose rouge* pour celui coloré avec le carmin. Ce précipité, lavé à l'eau distillée, est repris par de l'eau légèrement acidulée avec l'acide azotique, qui dissout le précipité en partie et en prend la couleur; cette solution est ensuite précipitée par un excès de carbonate de soude; le liquide surnageant est très-légèrement *gris*, presque

incolore si le sirop est pur; il est *rose* si le sirop contenait du phytolacca.

Pour les couleurs d'orseille et de fuchsine, la constatation par l'alcool amylique est prompte et caractéristique, à l'aide d'ammoniaque dans l'alcool amylique coloré.

Le tableau ci-après indique les précipités et les couleurs obtenus avec les réactifs employés. Si les sirops ne contenaient pas de sucs des groseilles, cerises ou framboises, les réactions seraient plus caractéristiques.

COLORATIONS ET PRÉCIPITÉS *obtenus par les réactifs indiqués, avec les sirops de groseilles, de framboises et de cerises purs, et avec un mélange de parties égales de sirop acide coloré artificiellement avec la fuchsine, l'orseille, le carmin, le suc des fruits du phytolacca et de sirop pur.*

Réactifs.	Sirops purs.	Mélange de sirop coloré avec la fuchsine.	Mélange de sirop coloré avec le carmin.	Mélange de sirop coloré avec le phytolacca.	Mélange de sirop coloré avec l'orseille.
Ouate agitée avec le sirop mêlé d'eau.	Décolorée par le lavage à l'eau.	Reste colorée après le lavage à l'eau.	Décolorée par le lavage à l'eau.	Décolorée par le lavage à l'eau.	Reste colorée après le lavage à l'eau.
Sous acétate de plomb.	Précipité gris ardoise, liqueur filtrée bleuâtre.	Précipité gris rougeâtre, liqueur filtrée rose.	Précipité rougeâtre.	Précipité rougeâtre.	Précipité rougeâtre.
Carbonate de soude.	Teinte brune ardoisée.	Teinte rouge violette.	Teinte rouge.	Teinte violette.	Teinte violette.
Ammoniaque.	Teinte brune légèrement violacée.	Teinte brune légèrement violacée.	Teinte rouge.	Teinte brune légèrement violacée.	Teinte violette.
Alcool amylique.	Il reste incolore.	Se colore en rose.	Il reste incolore.	Il reste incolore.	Se colore en rose.
Sirop additionné de carbonate de soude et précipité par le sous-acétate de plomb.	Précipité gris ardoise.		Précipite rose rouge.	Précipité blanc rosé.	

Rapport sur la valeur réelle des divers procédés qui ont été indiqués pour constater la présence de la fuchsine dans le vin, par une commission composée de MM. Latour, Yvon, Wurtz *et* Marty, rapporteur.

Messieurs, un grand nombre de procédés ont été indiqués, dans ces derniers temps, pour rechercher et constater la présence de la fuchsine dans le vin ; on peut même dire que ces procédés se sont multipliés à l'infini. Votre Société a témoigné le désir que des expériences fussent faites pour en établir la valeur comparative et pour recommander ceux qui réuniraient les meilleures conditions d'exactitude, de rapidité et de sensibilité. C'est le résultat de ces expériences qui ont été faites par la commission que vous avez nommée à cet effet que je vais avoir l'honneur de vous exposer le plus brièvement possible.

M. Béchamp est le premier, je crois, qui ait signalé, en 1872, la présence de la fuchsine dans les vins, et qui ait indiqué le moyen de rechercher cette substance dans les liquides vendus sous le nom de caramels colorants.

En 1873, M. Falières, ancien pharmacien militaire, secrétaire général de l'association vinicole de Libourne, indiqua un procédé très-ingénieux et très-rapide pour constater la présence de la fuchsine dans le vin.

« Dans un flacon de 30 grammes environ, on introduit 5 à 6 grammes du vin suspect; on ajoute 8 à 10 gouttes d'ammoniaque ordinaire, on mélange; on achève de remplir le flacon aux trois quarts avec de l'éther pur, on agite vivement et l'on abandonne le mélange au repos pendant trois ou quatre minutes. On décante dans un tube fermé une portion de cet éther, et l'on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique jusqu'à odeur franchement acide. Si le vin contient de la fuchsine, l'éther se colore en rose, et l'acide acétique se rassemble au fond du tube sous la forme d'une perle vivement colorée. »

Ce procédé est remarquable par sa simplicité, mais sa sensibilité s'arrête lorsque la proportion de fuchsine descend audessous de 1/10e de milligramme par litre. En outre, il ne

permet pas de conserver la réaction comme pièce à conviction, car l'éther dissout une matière colorante jaune qui préexiste dans le vin, et qui à la longue, sous la double influence de l'air et de la lumière, peut donner une teinte rosée, rouge et même violette.

Tel que l'auteur l'a indiqué, ce procédé sert de base aux savantes modifications que lui ont fait subir MM. Jacquemin et Ritter.

M. Didelot, pharmacien à Nancy, avait proposé, au commencement de l'année 1876, l'emploi du fulmi-coton pour rechercher la fuchsine dans le vin. Une bourre de fulmi-coton agitée avec le vin suspect devait se charger de la matière colorante étrangère, et la retenir malgré des lavages réitérés à l'eau froide.

M. le professeur Jacquemin, qui déjà, en 1874, avait signalé l'influence de l'azote dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs d'aniline, modifia d'abord le procédé en indiquant de faire chauffer le vin avec le fulmi-coton, puis en proposant de fixer directement la matière colorante au moyen de la laine.

Mais l'orseille colore également le fulmi-coton et la laine. La coloration, il est vrai, a, dans ce cas, une nuance violacée qui s'avive sous l'action de l'eau ammoniacale, au lieu de disparaître comme lorsqu'on a affaire à de la fuchsine.

Le savant professeur reprit alors le procédé de M. Falières, et de concert avec M. le professeur Ritter, le modifia de la façon suivante :

Ayant remarqué que la fuchsine se dépose moins bien sur la fibre textile en présence de l'alcool, MM. Jacquemin et Ritter recommandent de chauffer 200 centimètres cubes de vin dans une capsule jusqu'à réduction du volume à moitié. Après refroidissement, le vin est introduit dans un extracteur à robinet bouché à l'émeri, additionné de 10 centimètres cubes d'ammoniaque, et agité vivement afin de déterminer la décomposition de sel de rosaniline. On ajoute alors par petites fractions, et en imprimant à l'extracteur un mouvement circulaire, 40 à 50 centimètres cubes d'éther rectifié. On décante le liquide sous-jacent, on lave la couche éthérée avec un peu d'eau distillée, et l'on recueille enfin l'éther ammoniacal, qui s'est emparé de la rosaniline, dans une première capsule d'abord, puis on le décante dans une

seconde capsule ou dans un ballon, afin d'éliminer *complètement* toute trace du liquide inférieur coloré. La dissolution éthérée, parfaitement incolore, est alors distillée ou simplement évaporée en présence de deux brins de soie floche, ou de laine blanche à broder, de 5 centimètres de longueur. Lorsque l'éther est vaporisé en majeure partie, on voit la soie ou la laine se teindre en rose ou en rouge plus ou moins foncé, selon la proportion plus ou moins grande de fuchsine contenue dans le vin.

Ce procédé donne d'excellents résultats et permet de déceler la fuchsine dans un vin qui n'en renferme que cinq centièmes de milligramme par litre ($0^{gr},00005$ ou $1/20,000,000^{e}$). On ne peut lui faire qu'un reproche : celui d'exiger un volume assez considérable d'éther, un appareil spécial, et une certaine habileté pour obtenir une proportion suffisante d'éther incolore (1).

M. Bouillon, pour éviter l'émulsion qui se produit pendant le mélange du vin ammoniacal avec l'éther, a proposé de substituer l'hydrate de baryte à l'ammoniaque pour précipiter les matières colorantes du vin et faire passer la fuchsine à l'état de rosaniline incolore et soluble dans l'éther.

D'après le procédé qu'il a indiqué, 500 centimètres cubes de vin sont évaporés jusqu'à réduction du volume au quart; le liquide encore chaud est additionné de 20 grammes d'hydrate de baryte cristallisé. On filtre après refroidissement, et on lave le précipité avec de l'eau distillée de façon à parfaire le volume de 125 centimètres cubes. Le liquide, qui ne possède plus qu'une coloration jaunâtre, est ensuite traité par l'éther comme dans le procédé Falières-Ritter.

Ce procédé a l'avantage de permettre la séparation plus facile, plus rapide et plus abondante de l'éther rosaniliné (2). Il nous a permis de constater la présence de la fuchsine dans un vin qui n'en renfermait que 1 centième de milligramme par litre ($0^{gr},00001$ ou $1/100,000,000^{e}$). — Il serait donc à première vue plus sensible que le procédé Falières-Ritter, si l'on

(1) En employant 50 centimètres cubes d'éther, et en opérant avec le plus grand soin on ne peut recueillir que 27 centimètres cubes d'éther rosaniliné.

(2) En employant 50 centimètres cubes d'éther, on peut recueillir $32^{cc},5$ d'éther parfaitement incolore.

ne tenait pas compte de ce fait que l'auteur agit sur un volume de vin deux fois et demie plus considérable.

L'avantage qui vient d'être signalé ne semble pas compenser les inconvénients qui résultent d'une manipulation beaucoup plus longue et de l'emploi d'un réactif (hydrate de baryte cristallisé) beaucoup plus cher que l'ammoniaque.

Enfin M. Ch. Girard propose de substituer, pour dissoudre la fuchsine, l'éther acétique à l'éther ordinaire. Les motifs qui lui font préférer le premier de ces corps sont : la solubilité plus grande dans l'éther acétique des matières colorantes provenant de l'aniline, et surtout l'inflammabilité moins grande et par conséquent le danger moins grand que présente l'emploi de ce dissolvant.

Mais, par contre, au point de vue de la recherche *exclusive* de la fuchsine, l'éther acétique est inférieur à l'éther ordinaire.

M. Yvon, de son côté, a proposé de fixer, à l'aide du noir animal, la matière colorante étrangère. Le vin agité avec le noir animal lui cède les matières colorantes naturelles et étrangères qu'il peut renfermer. Le charbon, lavé d'abord à l'eau froide, cède ensuite à l'alcool les matières colorantes que l'on caractérise par les réactions connues.

Ceci n'est pas, à proprement parler, un procédé spécial, mais c'est une opération excellente que l'on pratiquera avec fruit lorsqu'on aura affaire à un vin très-pauvre en fuchsine. La matière colorante se trouvera condensée sous un petit volume et pourra être dissoute ensuite dans une très-petite quantité d'alcool. Mais il ne faut pas oublier que ce liquide enlève aussi au charbon presque toutes les matiéres colorantes étrangères, et même la matière colorante naturelle du vin, à moins qu'on ait pris la précaution de dessécher complétement le charbon. Aussi M. Latour a-t-il modifié ce procédé d'une manière très-heureuse en opérant de la façon suivante : il dessèche complétement le charbon imprégné de la matière colorante, puis il le traite par de l'éther ammoniacal (au 1/100ᵉ) qui ne dissout alors que la fuchsine.

Au mois d'avril 1876, M. Didelot, de Nancy, proposa de constater la présence de la fuchsine dans le vin en agitant di-

rectement ce liquide, soit avec du chloroforme, soit avec de l'essence de Mirbane, soit avec de la benzine.

M. Labiche, de Louviers, indique également le chloroforme dans une note qui a paru le 18 octobre dans le journal de Louviers.

Ce procédé ne donne pas de résultats d'une netteté suffisante. Le chloroforme agité avec le vin s'émulsionne et se sépare difficilement; d'autre part, la fuchsine est insoluble dans le chloroforme pur, et ne peut s'y dissoudre qu'à la faveur de l'alcool que renferme le vin. Enfin la faible coloration du chloroforme après agitation avec un liquide fortement coloré laisserait toujours un doute dans l'esprit de l'expert.

M. Fordos a très-heureusement modifié ce procédé en lui appliquant la méthode de M. Falières et en lui donnant la sensibilité du procédé de MM. Jacquemin et Ritter.

Voici sa manière d'opérer : 10 centimètres cubes de vin sont additionnés de 10 gouttes d'ammoniaque dans un tube. On agite et l'on ajoute 10 centimètres cubes de chloroforme. Le vin ammoniacal et le chloroforme sont mélangés en tout sens, en évitant une agitation violente, puis les liquides sont versés dans un petit entonnoir à robinet Le chloroforme ne tarde pas à gagner le fond de l'entonnoir; on le soutire parfaitement incolore, dans une capsule où l'on a placé deux brins de soie floche de 5 centimètres de longueur. On ajoute quelques gouttes d'eau et l'on évapore au bain-marie. Le chloroforme abandonne la fuchsine à la soie qui se teint en rouge plus ou moins vif ou en rose plus ou moins pâle, selon la proportion plus ou moins grande de la matière colorante.

En appliquant ce procédé, on peut déceler la présence de la fuchsine dans un vin qui n'en renferme que cinq centièmes de milligramme par litre (0^{gr},00005 ou 1/20,000,000^{e}). De plus, en opérant sur un même vin comparativement avec le procédé de MM. Jacquemin et Ritter, la coloration de la soie a présenté la même intensité. Cependant la recherche n'a lieu, par le procédé de M. Fordos, que sur 10 centimètres cubes de vin, tandis qu'elle a lieu sur 200 centimètres cubes par le procédé de MM. Jacquemin et Ritter. C'est que d'une part la rosaniline est beaucoup plus soluble dans le chloroforme que dans l'éther ordinaire, et

que d'autre part on recueille la presque totalité du chloroforme, tandis qu'on ne peut recueillir tout au plus que les 6/10[es] de l'éther employé.

Le procédé de M. Fordos n'est ni plus exact ni plus sensible que celui de MM. Jacquemin et Ritter, mais il exige une manipulation bien moins longue, moins compliquée, et il permet d'opérer sur un très-petit volume de vin, ce qui peut être précieux dans certains cas.

Au commencement de l'année 1873 (1), M. Roméi a indiqué un procédé qui permet de démontrer *directement* la présence de la fuchsine dans le vin.

Il est basé sur le fait suivant :

L'alcool amylique dissout très-bien la fuchsine; il dissout aussi la matière colorante du vin, mais il ne dissout plus cette dernière lorsqu'elle se trouve combinée à l'oxyde de plomb. D'un autre côté, la matière colorante du vin est complétement précipitée par l'acétate de plomb basique, tandis que ce réactif n'a aucune action sur la fuchsine.

Si l'on ajoute à 50 centimètres cubes de vin naturel 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb liquide (*extrait de saturne des pharmacies*), et qu'on jette le mélange sur un filtre, on obtient un liquide parfaitement incolore. Si le vin renferme de la fuchsine, le liquide reste au contraire coloré, et si l'on agite ce liquide coloré avec 10 centimètres cubes d'alcool amylique, le liquide se décolore, mais l'alcool amylique se charge de la fuchsine et forme une couche supérieure colorée en rose ou en rouge vif, selon la proportion de la matière colorante.

Tel est le procédé de Roméi que M. Jaillard a vulgarisé avec juste raison en indiquant les proportions exactes de réactif à employer. Nous croyons toutefois que 10 centimètres cubes d'alcool amylique sont suffisants dans tous les cas.

Il est essentiel d'ajouter un excès de sous-acétate de plomb afin de précipiter complétement les matières colorantes naturelles du vin. On arrive à ce résultat en prenant 10 centimètres cubes d'extrait de saturne pour 50 centimètres cubes de vin.

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie,* mars 1873.

Par ce procédé, on peut mettre en évidence la présence de la fuchsine dans un vin qui n'en renfermerait que cinq centièmes de milligramme (0gr,00005 ou 1/20,000,000e).

Lorsque le vin renferme de 0gr,001 à 0gr,01 de fuchsine par litre, on peut se dispenser de filtrer, et il suffit de mélanger les trois liquides dans un tube auquel M. Jaillard donne le nom de Fuchsinoscope. L'alcool amylique apparaît coloré en rouge, soit à la partie supérieure du précipité plombique, soit sous forme de gouttelettes disséminées à la surface de ce précipité.

Mais lorsque la proportion de fuchsine est faible, il est préférable de filtrer; la réaction est alors beaucoup plus nette.

Enfin, pour des proportions très-faibles de fuchsine, il est préférable de chauffer presque à l'ébullition le mélange de vin et de sous-acétate de plomb. La fuchsine, au lieu d'être retenue par le précipité, comme le craint M. Chancel, se dégage plus complétement et donne une coloration plus nette, comme on peut s'en convaincre par les deux expériences comparatives qui ont été faites sur deux vins renfermant, l'un 0gr,001, l'autre 0gr,0001 de fuchsine.

En résumé, tous les procédés que je viens d'analyser peuvent se réduire à deux :

1° Extraction *directe* de la fuchsine par un véhicule spécial non miscible au vin, l'alcool amylique. — *Procédé Roméi.*

2° Décomposition préalable de la fuchsine au moyen d'un alcali (ammoniaque ou baryte hydratée). Dissolution et extraction de la rosaniline à l'aide d'un véhicule approprié (éther ordinaire, éther acétique, benzine, chloroforme) et fixation de la matière colorante sur une fibre végétale azotée. — *Procédé Falières*, modifié par MM. Jacquemin, Ritter, Bouillon, Girard et Fordos.

Au point de vue pratique, on peut aussi classer tous ces procédés en procédés industriels pouvant être facilement appliqués par tout le monde et procédés de laboratoire.

D'après les résultats fournis par des expériences comparatives, on peut recommander :

1° Le procédé Roméi, comme essai préalable, facile et parfaitement suffisant pour le commerce;

2° Le procédé Falières et Ritter, ou le procédé Fordos, comme

procédé de laboratoire, ou procédé d'expertise judiciaire.

Un dernier mot au sujet de ces deux procédés.

Procédé Roméi. — Les raisons qui nous font préférer ce procédé pour des essais préalables sont les suivantes :

Le procédé Falières et Ritter est réellement impraticable pour des personnes qui n'ont pas l'habitude des manipulations chimiques et un laboratoire à leur disposition. De plus, le maniement de l'éther n'est pas sans danger.

Le procédé Fordos, beaucoup plus simple, comporte l'emploi d'un agent qu'il ne serait pas prudent de mettre entre les mains de tout le monde. Son odeur attrayante est encore un danger d'entraînement qui le fait rejeter.

Le procédé Roméi, au contraire, très-simple et très-facile à exécuter, ne comporte que l'emploi de liquides dont l'odeur ou la saveur éloignent tout danger.

Mais il faut se rappeler que par ce procédé on peut enlever au moyen de l'alcool amylique trois matières colorantes :

La fuchsine,

L'orseille,

L'acide rosolique.

Voici comment nous conseillons d'opérer :

On verse dans un ballon 50 centimètres cubes du vin suspect; on ajoute 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb liquide d'une densité de 1,320 ; on chauffe sans atteindre l'ébullition et l'on jette sur un filtre. Lorsque le liquide est presque refroidi, on ajoute 10 gouttes d'acide acétique et 10 centimètres cubes d'alcool amylique et l'on agite vivement. Par le repos, l'alcool amylique se rassemble à la partie supérieure :

Incolore, si le vin est pur;

Rose ou rouge cerise si le vin renferme de la fuchsine;

Jaune si le vin renferme de l'acide rosolique;

Rose ou rouge violacé si le vin renferme de l'orseille.

On décante alors, à l'aide d'une pipette, une partie de l'alcool amylique ainsi coloré, et on le verse dans un tube fermé. On l'additionne de son volume d'une solution ammoniacale faible, et l'on agite :

Si l'alcool amylique se décolore sans colorer l'eau ammoniacale, on a affaire à de la fuchsine;

Si l'alcool amylique se décolore, mais si en même temps l'eau ammoniacale devient

Rouge violacée. . . . . Acide rosolique.
Bleu violette. . . . . Orseille.

Procédé Falières-Ritter ou Fordos. — L'expert-chimiste devra toujours faire usage de l'un de ces deux procédés parce qu'ils lui permettent de conserver un témoin, *corpus delicti*, qu'il est indispensable de mettre sous les yeux des juges. Il faut se servir de deux fils de laine ou de soie, et les laver à l'eau froide pour enlever l'excès de fuchsine non fixée.

L'un des deux fils est conservé pour servir de pièce de conviction, et placé à côté d'un fil de même nature non teint.

L'autre est employé à faire les réactions, servant de contre-épreuve.

Dans le cas de la recherche de la fuchsine, la laine ou la soie teintées en rouge doivent se décolorer complétement sous l'influence de l'ammoniaque, et cette solution ammoniacale sursaturée par l'acide acétique peut encore servir de preuve à l'appui.

Par le procédé indirect, la fuchsine seule est enlevée, en présence de l'ammoniaque, par l'éther ou par le chloroforme. Comme l'ont trés-bien démontré MM. Guyot et Bidaux, l'acide rosolique se dissout dans ces deux véhicules, tandis que les rosolates y sont insolubles. C'est tout le contraire pour la fuchsine.

Si donc un vin renfermait à la fois de la fuchsine et de l'acide rosolique, on pourrait enlever directement ces deux substances par l'éther en présence de l'acide acétique.

En agitant ensuite la couche éthérée avec de l'eau ammoniacale, on obtiendrait la séparation des deux dérivés de l'aniline :

La fuchsine se retrouverait dans l'éther incolore à l'état de rosaniline;

L'acide rosolique se retrouverait dans la solution ammoniacale à l'état de rosolate alcalin, et avec sa coloration rouge violacée.

Il n'entre pas dans notre cadre de parler des autres matières colorantes employées pour rehausser la couleur des vins. Nous ne pourrions, du reste, que renvoyer à un travail très-inté-

ressant que M. Chancel a communiqué tout récemment à l'Académie des sciences (mars 1876).

Enfin nous rappelons en terminant que la fuchsine communique aux vins une couleur peu stable. Elle se combine en effet avec l'œnoline et forme une laque qui se dépose et adhère fortement aux parois des récipients. Comme expérience, je citerai la suivante : une carafe ayant contenu pendant vingt-quatre heures du vin fuchsiné à $0^{gr},01$, a été lavée dix fois avec 100 grammes d'eau distillée, puis rincée avec 20 centimètres cubes d'alcool à 90°. Cet alcool s'est chargé d'une quantité très-appréciable de fuchsine. La conséquence de ce fait, c'est que le plus souvent la fuchsine ne se retrouve plus dans le vin, mais bien dans le dépôt rassemblé au fond des récipients et même sur leurs parois. L'expert devra donc toujours faire deux épreuves comparatives pour arriver à la vérité.

Étude chimique comparative du thapsia garganica *et du* thapsia sylphium; par M. Yvon.

Ayant eu à ma disposition du *thapsia sylphium* venant authentiquement de la Cyrénaïque, j'ai cru intéressant de l'examiner au point de vue chimique comparativement avec du *thapsia garganica* récolté en Algérie. Je n'ai point la prétention de donner une analyse complète des deux plantes, mais j'ai voulu, en dosant dans chacune d'elles les mêmes principes et de la même manière, voir si elles différaient l'une de l'autre. La question botanique a été jugée, et aujourd'hui le doute n'est plus possible, *la plante qui croît en Asie est la même que le thapsia de notre colonie*. Mais nous voyons tous les jours les mêmes plantes donner des produits différents; lorsqu'elles végètent dans une autre latitude et dans des terrains de constitution différente. En serait-il de même pour le *thapsia garganica* et le *thapsia sylphium?*

Voici la marche que j'ai adoptée pour l'analyse : j'ai opéré sur la racine ou plutôt l'écorce de la racine.

1° L'eau a été dosée par une exposition prolongée à l'étuve;

Les sels minéraux par incinération;

Les matières organiques par différence;

Le résidu minéral (très-alcalin) a été dissous dans l'acide azotique et cette solution a servi à doser tous les éléments minéraux.

Le résidu insoluble dans l'acide azotique a fait connaître la proportion de silice.

La glucose a été recherché dans le produit de la lixiviation de la plante, par l'eau distillée froide.

L'amidon a été dosé à l'état de glucose.

L'albumine par coagulation au moyen de la chaleur.

La gomme a été précipitée par l'alcool dans l'eau provenant de l'épuisement à froid de la racine par l'eau distillée.

Cette même racine, épuisée ensuite par l'alcool à 60°, a servi à doser la gomme-résine.

Enfin la même portion a été épuisée par l'alcool à 90° et j'ai obtenu ainsi la quantité de résine.

J'ai fait les deux analyses à six mois de distance environ.

ÉLÉMENTS.	THAPSIA.			SYLPHIUM.		
Eau.	12,93	12,930		17,350	12,930	
Matières organiques.	79,55			76,904		
albumine.		1,047			0,860	
gomme.		4,586	11gr,661		4,620	10gr,980
gomme-résine.		5,100			3,640	
résine.		1,975			2,720	
glucose.		0,000			0,000	
amidon.		19,850			22,262	
ligneux, éléments non dosés, pertes.		46,992			43,302	
Matières minérales.	7,52			5,746		
acide sulfurique.		0,263			0,256	
— phosphorique.		1,301			1,036	
chlore.		0,194			0,346	
chaux.		1,103			1,166	
magnésie.		0,600			0,594	
alumine.		0,300			0,433	
fer.		0,328			0,191	
potasse.		0,051				
soude.						
ammoniaque, pertes.		1,280			0,659	
silice.		2,100			0,465	
	100,00	100,000		100,00	100,000	

Même analyse en supposant la plante desséchée à 100°

Organiques	91,24			90,26		
glucose						
amidon		22,510			26,124	
gomme		5,179			5,421	
gomme-résine		5,759	13gr,492		4,271	12gr,884
résine		2,554			3,192	
albumine		1,354			0,624	
Minéraux	8,76			9,74		
chaux		1,365			1,368	
magnésie		0,677			0,697	
fer		0,370	0gr,700		0,224	0gr,732
albumine		0,338			0,508	
acide sulfurique		0,297			0,300	
— phosphorique		1,468			1,919	
chlore		0,219			0,420	
silice		2,715			0,707	
	100,00			100,00		

Si nous examinons ce tableau comparatif pour les deux plantes desséchées à 100°, on voit qu'il y a concordance aussi exacte que possible pour la partie minérale, et presque aussi grande pour la partie organique.

La quantité des matières résineuses est sensiblement la même.

		Thapsia.	Sylphium.
A 100°	Gomme	5,179	5,421
	Gomme-résine	5,579	4,271
	Résine	2,554	3,192

Je n'ai retrouvé qu'un seul dosage fait antérieurement par M. le Dr Laval, il fixe pour le *thapsia sylphium* la quantité de résine ainsi qu'il suit :

	p. 100.
Gomme	1,5
Gomme-résine	1,5
Résine	2,5

J'ignore absolument la marche suivie pour l'obtention de ces chiffres ; dans tous les cas la plante me paraît loin d'avoir été épuisée.

J'ai eu un instant l'idée d'examiner le terrain dans lequel avaient végété les deux plantes, afin d'examiner l'influence qu'aurait pu exercer la nature du sol ; mais il résulte des renseignements précis qu'a bien voulu me donner un collègue

d'Algérie, M. Lallemant, que le thapsia croit également bien dans des terrains de toute nature; dès lors l'analyse du sol n'aurait eu aucune importance. J'ai fait des recherches assez nombreuses pour m'assurer s'il existait un alcaloïde dans le *thapsia sylphium;* il m'est aujourd'hui encore impossible de me prononcer. On connaît les causes d'erreur qui existent lorsque la plante renferme des matières résineuses et que j'ai fait connaître en publiant mes recherches sur le *Xanthium spinosum.*

L'examen microscopique de l'amidon des deux plantes est assez intéressant. Les grains ont exactement la forme d'une demi-sphère; ils sont isolés, groupés par deux : alors ils se présentent comme parfaitement sphériques où et quand on les examine dans le sens de la soudure; on aperçoit seulement une sphère partagée par un diamètre qui se détache sous forme d'une ligne très-nette.

Quelquefois ils sont groupés par trois et se présentent sous forme d'une sphère partagée par trois rayons divergeant à angles égaux.

Ces grains d'amidon agissent sur la lumière polarisée dans le sens de leur axe; si par exemple nous prenons un grain isolé, l'axe sera le rayon perpendicnlaire au grand cercle qui lui sert de base; l'extrémité de ce rayon est le hile, ce sera également le centre de la croix noire qui se forme; les branches de cette croix présentent la même largeur dans toute leur étendue, et elle disparaît avant le maximum de lumière.

Le diamètre des grains de l'amidon du sylphium varie de $0^{m},004$ à $0^{m},015$, ceux du thapsia sont plus considérables : ils mesurent de $0^{m},006$ à 0,026. Le sylphium contient, ainsi que le montre l'analyse, un peu plus de résine que le thapsia, $3^{gr},19$ au lieu de $2^{gr},55$; la différence n'est pas très-considérable comme poids, il n'en est pas de même comme activité.

Pendant l'extraction de la résine, c'est-à-dire le traitement de la plante par l'alcool à 90° (après épuisement par celui à 60°) et surtout pendant l'évaporation de cet alcool, il se dégage une odeur aromatique particulière qui n'est pas désagréable et que je n'ai point rencontrée dans le traitement du thapsia.

L'activité de cette résine est excessive; j'ai pris toutes les

précautions possibles; malgré cela, le séjour seul dans le laboratoire où se faisait l'évaporation de l'alcool a suffi pour produire les phénomènes suivants : J'ai d'abord éprouvé à la figure un sentiment de chaleur assez pénible qui s'est ensuite localisé aux ailes du nez, aux paupières et surtout au cou derrière le lobule de l'oreille; au bout de douze heures de démangeaison insupportable sur ces points il s'est manifesté une éruption miliaire très-intense, gonflement des paupières et finalement desquamation. Ces accidents ont duré trois jours. J'ai suspendu mon travail et deux mois après j'ai repris une nouvelle détermination de résine; les mêmes phénomènes se sont présentés avec la même intensité, et, point essentiel, je n'ai jamais rien éprouvé, soit aux mains, soit à l'avant bras. Un dernier fait très-curieux et de la plus grande exactitude : le travail terminé et en nettoyant mes capsules, j'ai frotté avec les doigts l'une d'elles qui m'avait servi à effectuer un dosage de résine. Je me suis immédiatement lavé les doigts à l'alcool, puis au carbonate de soude. Douze heures après j'avais une démangeaison puis une éruption aux ailes du nez et derrière les oreilles. Le thapsia ne m'a produit aucun de ces effets.

Sur un siphon régulateur pour les filtrations continues; par M. Yvon.

Lorsqu'on doit filtrer une quantité assez considérable de liquide, tels que le vin de quinquina, l'eau distillée, etc., il est très-gênant de veiller à maintenir le filtre constamment plein; souvent on néglige cette précaution, et la filtration se prolonge assez longtemps. J'ai fait construire un petit appareil qui supprime toute intervention de la part de l'opérateur.

C'est tout simplement un siphon formé par un tube de caoutchouc, dont une des extrémités plonge dans le vase renfermant le liquide à filtrer et placé sur un endroit élevé; l'autre extrémité du tube est placée au-dessus du filtre et se termine par un tube de verre effilé; ce tube porte à son extrémité une petite plaque de liége qui fait l'office d'une soupape. Cette plaque est munie d'un petit contre-poids formé par une sphère

métallique mobile sur une tige à vis, de telle sorte qu'on peut à volonté l'approcher et l'éloigner de l'axe autour duquel se meut la soupape.

L'appareil étant disposé de façon à ce que la plaque de liége soit dans l'intérieur du filtre, on amorce le siphon; le liquide s'écoule jusqu'à ce que son niveau dans le filtre atteigne la plaque de liége. La poussée fait basculer cette dernière, et l'extrémité du siphon se trouvant fermée, l'écoulement cesse pour reprendre lorsque le filtre aura débité, et, par suite, le niveau du liquide baissé. Le petit contre-poids mobile sert à régler la soupape suivant la pression qui varie elle-même en raison de la hauteur du réservoir au dessus de l'orifice d'écoulement.

Recherche de l'acide salicylique dans le vin; par M. Yvon.

On signale depuis quelque temps une nouvelle fraude: l'introduction dans le vin d'une certaine quantité d'acide salicylique. Cette addition est faite en vue de la conservation du vin et pour empêcher toute fermentation ultérieure; pour constater la présence de cet acide, on peut avoir recours au procédé suivant:

Dans un tube à essai on place 20 centimètres cubes de vin; on l'additionne d'un demi-centimètre cube d'acide chlorhydrique environ, et l'on agite: cette addition a pour but de mettre en liberté l'acide salicylique dans le cas où l'on se serait servi de salicylate de soude; on ajoute ensuite environ 3 centimètres cubes d'éther sulfurique, et l'on renverse plusieurs fois le tube sans agiter violemment, de façon à ne pas émulsionner l'éther. Cela fait, on maintient le tube verticalement, l'éther dissout l'acide salicylique mis en liberté: on décante avec une pipette, et il ne reste plus qu'à caractériser l'acide salicylique.

La méthode la plus simple est la suivante: Dans un verre à pied on place une solution étendue de perchlorure de fer, et l'on fait arriver à la surface la solution éthérée d'acide salicylique; il se forme presque instantanément une bande violette au point de séparation des deux surfaces, et la coloration va en augmen-

tant au fur et à mesure que l'éther, en s'évaporant, abandonne de l'acide salicylique.

Ce mode de recherche est d'une grande sensibilité et demande à peine une à deux minutes ; on peut aisément déceler la présence de 1/1,000,000ᵉ d'acide salicylique.

Note sur les bromhydrates de cinchonine et de morphine, et présentation des échantillons de ces sels, ainsi que ceux de quinine; par M. Latour.

Il y a déjà quelques années, mai 1870, j'ai eu l'honneur d'adresser à la Société de pharmacie de Paris une note assez étendue sur la préparation des bromhydrates de quinine et de cinchonine qui, jusqu'alors, n'avaient pas été décrits.

La préparation de ces sels peut être effectuée par deux procédés que l'on peut dire classiques ; l'un consiste à saturer directement la base organique par l'acide bromhydrique, l'autre à décomposer une solution de bromure de baryum par une solution du sulfate de l'alcaloïde.

J'ai indiqué un procédé basé également sur une double décomposition, en substituant le bromure de potassium à celui de baryum et en opérant à chaud au sein de l'alcool à 85° qui laisse indissous le sulfate de potasse. J'ai été guidé par la pensée de faciliter aux pharmaciens la préparation de ces sels d'alcaloïdes avec un sel inoffensif et toujours à leur portée.

Incidemment, je crois devoir rectifier une erreur qui a été faite dans l'impression de cette note ; il faut lire : 10 grammes d'acide sulfurique étendu au 1/10, au lieu de 1 gramme du même acide ; c'est qu'en effet cette quantité serait insuffisante pour amener le sulfate basique à l'état de sulfate neutre soluble.

Dans son important travail sur les médicaments nouveaux, la Commission a proposé, et la Société de pharmacie de Paris a adopté le procédé de préparation des bromhydrates de quinine par l'emploi du bromure de baryum, je respecte et m'incline devant cette décision ; mais je dois dire que je prépare très-

souvent encore les bromhydrates de quinine par le procédé que j'ai indiqué, et les résultats que j'obtiens sont toujours satisfaisants, les produits sont constants et bien définis.

Les bromhydrates de quinine ont été l'objet, dans ces derniers temps, d'études intéressantes, et les indications données sur leur composition et leur solubilité sont assez satisfaisantes pour qu'il n'y ait pas lieu d'y revenir. Au point de vue thérapeutique, c'est différent, mais ce fait est du domaine médical.

J'ai l'honneur de mettre sous les yeux des membres de l'Union des échantillons de ces bromhydrates de quinine; ils sont d'une pureté absolue, ils m'ont servi à déterminer la composition et la solubilité de ces sels. Je dois faire observer à mes collègues que le bromhydrate neutre de quinine se présente sous deux aspects différents, ce qui pourrait faire croire que leur composition diffère également; cela est entièrement dû aux conditions dans lesquelles la cristallisation s'est effectuée; ces sels cristallisent dans le même système, leur composition est identique.

BROMHYDRATE DE CINCHONINE.

Dans la note dont j'ai fait mention et qui a été insérée dans le *Journal de pharmacie et de chimie* (1870), j'ai donné la composition du bromhydrate neutre de cinchonine, sel très-soluble dans l'eau et qui se prêterait merveilleusement aux injections hypodermiques.

La formule du bromhydrate neutre de cinchonine est la suivante :

En équivalents. . . = $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}, 2BrH$.
Atomique. . . . . . = $C^{20}H^{24}Az_{2}O, 2BrH$.

Son poids moléculaire = 470.

Sa composition centésimale :

			Calculée.
Acide bromhydrique. . . .	34,445	— 34,440. . . .	34,50
Cinchonine.	65,555	— 65,560. . . .	65,50
	100,000	100,000. . . .	100,00

Ce sel cristallise difficilement, mais dans des conditions favorables, vases étroits, solution concentrée placée au-dessus d'un

dessiccateur, il donne de beaux et gros cristaux entièrement privés d'eau, sa solubilité dans l'eau est considérable, elle est moindre et de beaucoup dans l'alcool.

Solubilité. — A la température de + 15°, 100 grammes d'eau dissolvent 70 de bromhydrate de cinchonine. — A la température de + 100°, l'eau le dissout en toute proportion. — A la température de + 15°, 100 grammes d'alcool à 90° centigrades dissolvent 28,5 de ce sel.

Préparation. — Le bromhydrate neutre de cinchonine se prépare à l'aide du bromure de baryum pur et sec et du sulfate de cinchonine basique additionné d'une suffisante quantité d'acide sulfurique pour l'amener à l'état de sel neutre soluble, les quantités employées et calculées d'après les équivalents sont :

	gr.
Sulfate basique de cinchonine.	3,75
Acide sulfurique monohydraté.	0,49
Bromure de baryum pur et sec.	2,98
Eau.	50,00

Maintenez à la température de 69°, filtrez et lavez avec q. s. d'eau le sulfate de baryte, réunissez les liqueurs, et, après s'être assuré qu'elles ne précipitent pas par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble, faites évaporer dans un vase étroit au-dessus d'un dessiccateur.

En suivant le procédé que j'ai indiqué, il faudrait substituer 2gr,39 de bromure de potassium au bromure de baryum et opérer au sein de l'alcool.

BROMHYDRATE BASIQUE DE CINCHONINE.

Ce sel forme de beaux cristaux prismatiques à éclat brillant, sa formule se représente comme suit :

En équivalents. . . . . . $C^{40}H^{24}Az^2O^2$, BrH, 2HO.
Atomique. . . . . $C^{20}H^{24}AzO$, BrH, H^2O.

Son poids moléculaire est 407.

Sa composition centésimale :

	Analyse.	Calcul.
Acide bromhydrique. . . . =	19,81. . . .	19,90
Eau. . . . . =	4,60. . .	4,42
Cinchonine.. . . . . =	75,59. . . .	75,68
	100,00	100,00

Solubilité. — Le bromhydrate basique de cinchonine est moins soluble dans l'eau que le sel neutre, mais il est beaucoup plus soluble dans l'alcool à 90°.

			gr.
1 partie de ce sel basique exige			33,5 d'eau à + 15°.
1	—	—	19,11 d'eau à + 100°.
1	—	—	3,63 d'alcool à 90° à + 15°.

Préparation.

	gr.
Bromure de baryum pur et sec.	1,49
Sulfate de cinchonine basique..	3,75
Eau bouillante.	200 grammes.

Après ébullition de quelques minutes, on filtre et lave le précipité avec une petite quantité d'eau bouillante, les liqueurs réunies sont suffisamment concentrées et abandonnées au repos, les cristaux se forment au bout de 24 heures.

En substituant 1^{gr},20 de bromure de potassium pur et sec, et l'alcool à 80°, à l'eau, on obtient le même résultat.

Les échantillons que j'ai l'honneur de présenter ont été obtenus par mon procédé, et si j'indique les quantités à employer pour la préparation de ces sels par le bromure de baryum, c'est pour me conformer au principe d'unité admis par la Commission et la Société de pharmacie pour ce qui concerne les bromhydrates de quinine.

BROMHYDRATE DE MORPHINE.

Ce nouveau sel de morphine a été préparé suivant mon procédé :

Sulfate de morphine, bromure de potassium, alcool à 80°.

Notre collègue M. Petit l'a obtenu, de son côté, en traitant directement l'acide bromhydrique liquide par la morphine jus-

qu'à saturation; ses analyses sont tout à fait concordantes avec les miennes.

La formule du bromhydrate de morphine correspond pour la quantité d'eau à celle du chlorhydrate de la même base, mais elle contient moins de morphine anhydre.

		Analyse.	Calcul.
Composition	Acide bromhydrique.	19,20. . . .	19,28
	Eau.	12,65. . . .	12,85
	Morphine anhydre.	68,15. . . .	67,87
		100,00	100,00

Formule. . . { Équivalents. . . . . $C^{34}H^{19}AzO^{6}$, BrH, 3HO.
Atomique. . . . . $C^{17}H^{19}AzO^{3}$, BrH, $3H^{2}O$.
Son poids moléculaire = 420.

Son poids moléculaire = 420.

Solubilité. — 100 grammes d'eau à + 15° dissolvent 3^{gr},97 de sel hydraté; en d'autres termes, il exige 25 fois son poids d'eau à la température de + 15°. On sait que le chlorhydrate de morphine est soluble dans 20 fois son poids d'eau.

Quelques essais thérapeutiques ont démontré que ce sel était mieux toléré que le chlorhydrate de morphine qui détermine assez souvent des nausées, même des vomissements.

Sur l'emploi de l'iodure cadmi-potassique pour faire l'essai rapide de diverses préparations pharmaceutiques officinales; par M. Lepage, de Gisors.

Je désire, Messieurs, vous rendre témoins de la valeur d'un procédé que j'emploie depuis plusieurs années pour apprécier en très-peu de temps la qualité d'un certain nombre de préparations importantes. Ce procédé est basé sur la propriété que possède l'iodure double de cadmium et de potassium (1) de

---

(1) Pour préparer ce réactif, on fait dissoudre dans 50 grammes d'eau distillée 2^{gr},80 d'iodure de cadmium et 2^{gr},50 d'iodure de potassium; on filtre pour avoir une solution parfaitement transparente.

mettre en évidence, en y produisant un trouble, les plus petites quantités d'un alcaloïde dans une solution même très-étendue.

Vous allez, du reste, en juger par les précipités que je vais produire sous vos yeux en versant ce réactif en léger excès dans des solutions faites dans les proportions ci-après indiquées :

Extrait d'ipécacuanha 0,10, eau distillée 30 grammes.

Extrait de noix vomique 0,10, eau distillée 50 grammes.

Extrait d'opium 0,05, eau distillée 25 grammes.

L'essai de l'opium brut se fait de la même manière, mais on en prend le double.

Extrait aqueux de quinquina gris 0,10, eau distillée 25 grammes.

Extrait aqueux de quinquina jaune 0,10, eau distillée 30 grammes.

Extrait de belladone 1 gramme, eau 2 grammes pour le dissoudre; ajouter bicarbonate de potasse pulvérisé 0,20, puis, quand toute effervescence a cessé, éther *pur* 4 à 5 fois le volume de la solution d'extrait; agiter à plusieurs reprises dans un tube fermé, décanter l'éther redevenu transparent dans une petite capsule où on le laissera s'évaporer spontanément, dissoudre le résidu dans 6 à 8 grammes d'eau distillée contenant 2 gouttes d'acide chlorhydrique et y verser le réactif.

Teinture de quinquina 2 grammes, eau distillée, 30 grammes.

Filtrer le mélange qui est trouble pour l'obtenir transparent et y verser le réactif.

Laudanum de Sydenham 1 gramme, eau distillée 25 grammes.

Laudanum de Rousseau 0,50, eau distillée 25 grammes.

Sirop de quinquina 10 grammes, eau distillée 30 grammes.

Sirop d'ipécacuonha 10 grammes, eau distillée 30 grammes.

En faisant tomber une goutte de perchlorure de fer très-étendu dans le tiers de la solution d'extrait d'opium, on obtient la coloration rouge qui caractérise l'acide méconique. Ce mode d'essai de l'extrait d'opium m'a permis de constater plusieurs fois le peu de richesse en alcaloïdes de certains extraits fournis aux pharmaciens par le commerce de la droguerie ; j'en ai même trouvé deux dont le soluté n'était nullement affecté ni par le perchlorure de fer, ni par le réactif cadmi-potassique. Ces deux extraits, qui étaient évidemment des préparations des plus

défectueuses, auraient dû être saisis et détruits chez le droguiste qui en était détenteur.

Le même mode d'essai m'a aussi permis de reconnaître, à plusieurs reprises, que du laudanum avait été préparé avec de l'opium de très-mauvaise qualité.

Voici des solutés faits avec deux extraits de quinquina gris (extrait mou et extrait sec) fournis par le commerce. Ces deux extraits n'ont aucune valeur, ainsi que vous allez le voir, car le réactif cadmi-potassique n'y produit ni trouble ni précipité. On pourrait même en doubler et en tripler la proportion dans le soluté que le résultat serait encore le même ainsi que je m'en suis assuré.

Bien des fois il m'est aussi arrivé de trouver dans des pharmacies du sirop de quinquina préparé le plus souvent avec les *extraits fluides* du commerce, qui n'avait aucune valeur comme médicament, puisque l'iodure double n'y produisait aucun trouble, contrairement à ce qui *a toujours lieu* avec le sirop bien préparé, selon le Codex.

J'aurais pu, Messieurs, exécuter un plus grand nombre d'expériences, mais je n'ai pas voulu abuser trop longtemps de vos moments.

Les personnes qui désireraient avoir plus de détails sur l'emploi du réactif que je recommande les trouveront d'ailleurs dans le *Guide pratique* que nous avons récemment publié, M. Ch. Patrouillard et moi.

Note sur le santonate de soude; par M. LEPAGE, de Gisors.

Cette note, que nous avons déjà insérée dans ce recueil, t. XXIV, p. 311, sera reproduite dans le *Compte rendu des travaux de l'Union scientifique des pharmaciens de France.*

(*La fin au prochain numéro.*)

Le Gérant : GEORGES MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME VINGT-SIXIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE ARNOUS DE RIVIÈRE
26, rue Racine, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FRÉMY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE, REGNAULD, LEFORT ET PLANCHON,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE,

Par M. le Professeur GUBLER,

UNE REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

Par M. MÉHU,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

Par M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

GIRARDIN, à Rouen.	**REDWOOD**, à Londres.	**DE VRY**, à La Haye.
MORIN, à Genève.	**MALAGUTI**, à Rennes.	**CHRISTISON**, à Édimbourg.
SOBRERO, à Turin.	**JOHN ELIOT HOWARD** (F. R. S.), à Londres.	**JACQUEMIN**, à Nancy.
BÉCHAMP, à Lille.		**DRAGENDORFF**, à Dorpat.

Quatrième série.

TOME VINGT-SIXIÈME.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE DE PARIS

10, rue Hautefeuille.

1877

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVᵉ SÉRIE. — TOME XXVI. — ANNÉE 1877, IIᵉ PARTIE.

Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles; par M. E. Frémy.

Je viens, pour la troisième fois, appeler l'attention de l'Académie sur la composition chimique d'un des corps les plus importants de l'organisation végétale : je veux parler de la matière verte qui existe dans les feuilles et que les chimistes désignent sous le nom de *chlorophylle* (1).

Quelle est la constitution de cette curieuse substance qui, pendant la vie des feuilles, paraît jouer un rôle dans la décomposition de l'acide carbonique par les plantes, et qu'on peut comparer, pour plusieurs de ses propriétés, à la matière rouge du sang? doit-on la considérer comme un principe immédiat unique, ou comme un mélange d'un corps bleu ou vert avec un corps jaune?

Si la chlorophylle est formée, comme je vais le démontrer, par deux principes différents, quels sont les caractères chimiques de ces deux corps? sont-ils neutres, acides, basiques ou

(1) Il ne faut pas confondre la chlorophylle des chimistes avec celle des botanistes, qui est organisée et vivante.

salins? dérivent-ils de la même substance différemment modifiée par la végétation?

Ces questions, qui intéressent à un haut degré la physiologie végétale, présentent encore bien des obscurités que j'essaye de dissiper par mes recherches; mais la difficulté du sujet rend forcément mon travail intermittent.

Une communication récente de MM. Guillemare et Lecourt, sur la coloration des conserves de légumes par la chlorophylle, m'a fait entreprendre de nouveaux essais sur la constitution de cette matière colorante, dans le but d'expliquer les faits qui venaient d'être observés.

L'Académie a considéré le travail de MM. Guillemare et Lecourt comme intéressant au point de vue de l'hygiène et l'a renvoyé à l'examen de la commission des prix Montyon pour les Arts insalubres; mais ce mémoire contient en outre plusieurs faits chimiques nouveaux dont la commission, nommée par l'Académie, a constaté l'exactitude. Je citerai principalement la solubilité de la chlorophylle dans la soude caustique, et la dissolution de la laque alumineuse de chlorophylle dans le phosphate de soude saturé par le phosphate acide de chaux.

Ces faits trouvent leur explication dans les expériences que j'ai déjà publiées sur la chlorophylle et dans celles que je fais connaître aujourd'hui.

Je rappellerai d'abord à l'Académie que mes travaux précédents sur la chlorophylle tendaient à prouver que cette matière colorante n'était pas simple et qu'elle était formée de deux principes immédiats, l'un jaune que j'ai nommé *phylloxanthine*, l'autre d'un vert foncé et bleuâtre que j'ai désigné sous le nom d'*acide phyllocyanique*.

Pour démontrer l'existence de ces deux principes immédiats, dans la matière colorante des feuilles, je me fonde sur les expériences suivantes :

1° En ayant recours à la méthode si précieuse que nous devons à notre illustre doyen M. Chevreul, je prépare des alcools de différents degrés en mêlant l'alcool absolu à des quantités d'eau variables, et je soumets la chlorophylle des feuilles à ces alcools qui, dans l'analyse immédiate, agissent comme des dissolvants différents.

J'ai reconnu qu'en faisant usage de l'alcool à 62°, je pouvais extraire des feuilles vertes une matière absolument jaune qui est la phylloxanthine, et laisser, dans le tissu organique, l'acide phyllocyanique, dont la teinte se fonce de plus en plus en se séparant du principe jaune, et qui ne se dissout que par l'action de l'alcool à 70°.

Ainsi des alcools, différemment concentrés, permettent d'extraire de la chlorophylle deux sortes de matière colorante.

2° Un autre essai sur la laque alumineuse de chlorophylle, se comportant dans ce cas comme le tissu vert des végétaux, m'a conduit au même résultat que celui qui précède.

Au lieu d'agir sur le tissu des feuilles, j'opère sur une laque de chlorophylle à base d'alumine et je la traite par de l'alcool à 62° : dans ce cas la phylloxanthine abandonne l'alumine et entre en dissolution dans l'alcool faible, tandis que l'acide phyllocyanique reste combiné à l'alumine et n'en est séparé que par l'action de l'alcool plus concentré.

L'emploi des dissolvants neutres démontre donc déjà la présence de deux matières colorantes dans la chlorophylle.

Les réactifs acides et basiques confirment les faits que je viens de rappeler et m'ont permis de dédoubler la chlorophylle d'une manière plus nette encore.

3° Opérant sur la dissolution de chlorophylle dans l'alcool, je la traite par un mélange d'acide chlorhydrique et d'éther : l'éther s'empare de la phylloxanthine et se colore en jaune, tandis que l'acide chlorhydrique dissout l'acide phyllocyanique et prend une belle teinte bleue : dans ce cas encore la séparation des deux matières colorantes est produite. Pour faire cette expérience, à coup sûr, il faut traiter la dissolution alcoolique de chlorophylle par de l'acide chlorhydrique étendu de la moitié de son volume d'eau et n'ajouter l'éther qu'en dernier lieu.

4° Enfin, comme dernière démonstration de la nature complexe de la chlorophylle, je citerai l'expérience suivante, qui consiste à verser dans une dissolution alcoolique de cette substance quelques gouttes d'eau de baryte : la base forme avec l'acide phyllocyanique un sel d'un vert foncé qui est insoluble dans l'alcool, tandis que l'alcool prend une belle coloration

d'un jaune d'or, qui est due à la dissolution, dans l'alcool, de la phylloxanthine débarrassée de l'acide phyllocyanique.

Tous ces faits me paraissent donc démontrer que la matière colorante des feuilles contient une substance jaune, la phylloxanthine, et une substance verte, l'acide phyllocyanique.

Ces points établis, j'avais à examiner sous quel état ces deux corps se trouvent dans le tissu organique. Sont-ils en simple mélange ou en combinaison entre eux? se trouvent-ils en suspension dans les liquides ou combinés aux tissus?

Dans ma dernière communication, j'avais admis que les deux matières colorantes des feuilles étaient unies entre elles, et je comparais leur séparation, sous l'influence de la baryte ou de la chaux, à une espèce de saponification.

Aujourd'hui, prenant en considération les quantités très-faibles d'alcali qu'il faut employer pour extraire les deux principes colorés des feuilles, et étudiant de nouveau l'action des dissolvants neutres soit sur les tissus organiques, soit sur la laque alumineuse de chlorophylle, je suis porté à croire que les deux matières colorantes se trouvent dans les feuilles à l'état de simple mélange.

Il me restait à examiner si, dans l'organisation végétale, l'acide phyllocyanique est isolé, s'il est combiné à quelque base, ou s'il se trouve uni au tissu organique par cette affinité capillaire que M. Chevreul a si bien étudiée.

Pour résoudre ces différentes questions, j'ai eu l'idée de rechercher la présence des bases minérales dans la dissolution alcoolique de la chlorophylle des feuilles.

A ma grande surprise, j'ai trouvé dans cette liqueur alcoolique verte des quantités de potasse très-notables, et j'ai reconnu que la proportion d'alcali était d'autant plus forte que le liquide était plus coloré; évaporant la liqueur et calcinant le résidu, j'ai obtenu du carbonate de potasse sensiblement pur.

La matière verte des végétaux pouvait donc être du phyllocyanate de potasse.

Mais pour tirer une pareille conclusion des faits que j'avais observés, il ne suffisait pas de constater la présence de la potasse dans la dissolution alcoolique de chlorophylle, car plu-

sieurs sels organiques de potasse contenus dans les feuilles, peuvent se dissoudre dans l'alcool; il fallait surtout combiner l'acide phyllocyanique à la potasse, produire synthétiquement le phyllocyanate de potasse et démontrer l'identité de ce sel avec la chlorophylle des feuilles.

Ici se présentait une difficulté sérieuse : j'étudie déjà depuis longtemps la chlorophylle, et cependant je ne suis pas encore arrivé à obtenir l'acide phyllocyanique à l'état de pureté; c'est ce qui m'a empêché, jusqu'à présent, de faire connaître la composition de ce corps : dès que j'essaye de l'isoler par l'action des acides, il s'altère profondément, perd sa couleur verte et devient brun; cette décomposition rappelle celle de la substance rouge du sang par l'action des acides.

Je ne pouvais donc pas combiner directement l'acide phyllocyanique à la potasse; mais le phyllocyanate de baryte, que j'avais obtenu en traitant la chlorophylle par l'eau de baryte, devait heureusement me permettre de préparer le même phyllocyanate de potasse et de le comparer à la chlorophylle naturelle.

J'essayai d'abord inutilement d'isoler l'acide phyllocyanique, en décomposant le sel de baryte par l'acide carbonique ou par les acides organiques les plus faibles; dans ce dernier cas, le corps organique fut toujours altéré; quant à l'acide carbonique, il ne décompose pas le sel de baryte.

Je pensai alors à une double décomposition, dans laquelle le phyllocyanate de baryte serait décomposé par un sel de potasse, dont l'acide pourrait former un sel insoluble avec la baryte; j'employai dans ce but le sulfate de potasse, et l'expérience eut un plein succès.

Opérant en présence de l'alcool et traitant le phyllocyanate de baryte par une petite quantité de sulfate de potasse, j'obtins du sulfate de baryte insoluble et du phyllocyanate de potasse qui, en se dissolvant dans l'alcool, communiqua au liquide une couleur verte magnifique : les sulfates de soude et d'ammoniaque agissent de la même manière.

Une partie du problème était donc résolue : j'étais arrivé à produire une substance verte, en combinant d'une manière détournée l'acide phyllocyanique à la potasse; il me restait à

démontrer l'identité de ce sel vert avec la matière verte des feuilles.

Or, en comparant les propriétés de ces deux corps, cette identité m'a paru incontestable.

En effet, le phyllocyanate de potasse, semblable à la chlorophylle, est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les carbures d'hydrogène liquides qu'il colore en vert : il brunit et se trouve décomposé par l'action des acides ; sa dissolution alcoolique, comme celle de la chlorophylle, est précipitée par la baryte, la chaux et le sous-acétate de plomb.

Soumis à l'inspection spectroscopique, le phyllocyanate de potasse donne la raie noire caractéristique d'absorption, placée au milieu de la partie rouge du spectre et qui a été si bien observée par M. Chautard dans son travail sur la chlorophylle.

En un mot, la dissolution alcoolique de phyllocyanate de potasse présente réellement les caractères de la substance verte des feuilles dissoutes dans l'alcool.

Il est cependant une propriété qui semble éloigner la chlorophylle du phyllocyanate de potasse : ce dernier sel est soluble dans l'eau, sous l'influence d'un excès de base alcaline, tandis que l'eau n'enlève pas au tissu des feuilles sa coloration verte.

Cette différence peut être facilement expliquée : j'ai reconnu en effet que, si l'eau n'enlève pas au tissu des feuilles sa matière verte, et si l'alcool la dissout, c'est que, dans l'organisation végétale, la substance verte est combinée au tissu organique par affinité capillaire, et que l'alcool suffisamment concentré détruit cette combinaison, tandis qu'elle résiste à l'eau : le même fait se reproduit, comme je l'ai dit, pour la laque alumineuse de chlorophylle que l'eau ne détruit pas et que l'alcool décompose.

Voulant donner à cette explication une démonstration expérimentale rigoureuse, j'ai soumis des tissus de lin et de coton à l'action du phyllocyanate de potasse soluble ; la teinture s'est opérée immédiatement et le tissu a fixé le sel de potasse : j'ai obtenu ainsi un tissu vert comparable, pour sa coloration, à celui des feuilles et qui, comme lui, ne cèdait rien à l'eau ; mais, en le traitant par de l'alcool ou de l'éther, il a, comme

la feuille, abandonné immédiatement sa matière colorante aux dissolvants.

J'ajouterai, en outre, que les phyllocyanates alcalins ne sont réellement solubles dans l'eau que par l'action d'un excès de base.

Je crois donc que la démonstration est complète, et qu'il m'est permis d'affirmer aujourd'hui que la matière colorante des feuilles est un mélange de phylloxanthine et de phyllocyanate de potasse.

Telle est la conclusion de mes longues recherches sur la chlorophylle.

Il me reste, en terminant, à soumettre à l'Académie une considération qui me paraît appuyer les faits qui précèdent : on sait aujourd'hui que, quand les feuilles perdent leur chlorophylle et qu'elles deviennent jaunes, elles perdent en même temps une grande partie de la potasse qu'elles contenaient d'abord; cette observation, déjà ancienne, vient confirmer la composition de la matière verte des feuilles telle que je l'ai donnée, puisque cette substance colorée est un sel de potasse.

Cependant il peut rester dans les feuilles, au moment où elles tombent, une petite quantité de matière colorante combinée à la potasse; ce sel est peu stable : il se détruit sous l'influence des ferments et met la potasse en liberté.

La chlorophylle joue donc, au point de vue physiologique, un double rôle.

Pendant la vie des feuilles, sous l'influence solaire, elle détermine, comme on le sait, la décomposition de l'acide carbonique.

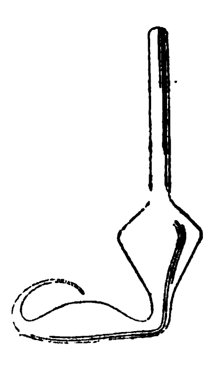
Lorsque les feuilles meurent et tombent, la matière colorante qui reste dans le tissu organique ne tarde pas à se détruire et restitue au sol la potasse qu'elle contenait, qui peut servir alors aux végétations nouvelles.

Analyse d'un vin antique, conservé dans un vase de verre scellé par fusion; par M. BERTHELOT.

1. Ayant eu occasion de voir à Marseille, dans la remarqua-

ble collection d'objets antiques, qui porte le nom de *Musée Borely*, un vase de verre scellé par fusion et renfermant un liquide, il me parut que l'examen de ce liquide, conservé depuis tant de siècles à l'abri des agents extérieurs, pourrait offrir un grand intérêt. M. Maglione, maire de Marseille, empressé à favoriser tout progrès scientifique, voulut bien m'autoriser à ouvrir le vase et à en extraire le liquide; ce que je fis, avec le concours obligeant de M. Penon, directeur du musée, et de M. Favre, doyen de la Faculté des sciences, correspondant de l'Académie. Je rapportai le liquide à Paris et je viens d'en faire l'analyse : c'est un échantillon de vin, déposé probablement comme offrande aux mânes, dans un tombeau, et qui nous apporte un curieux témoignage sur la composition des vins fabriqués il y a quinze ou seize cents ans.

2. Donnons quelques détails sur la forme et la nature du vase.



C'est un long tube de verre renflé d'abord en une ampoule, puis recourbé à angle droit en formant une deuxième ampoule, terminée elle-même en pointe recourbée. Cette forme a dû lui être donnée afin de permettre de le déposer à terre, dans le tombeau, sans qu'il roulât.

La longueur de l'objet est de 35 centimètres; la capacité totale des ampoules, réunie à celle du tube, 35 centimètres cubes environ; le volume du liquide, 25 centimètres cubes. Ce tube a été fabriqué en verrerie. Après l'introduction du liquide, il a été fermé à l'origne du tube et à sa partie supé-

rieure par une fusion nette, limitée à une portion très-courte, en un mot, tout à fait semblable à celle que nous pourrions produire aujourd'hui à la lampe. Aussi me paraît-il probable que la fusion n'a pas eu lieu sur un feu de charbon, mais précisément dans la flamme d'une lampe.

L'antiquité du vase est manifestée par une patine caractérisque; le verre s'exfolie par places, en feuillets minces et irisés. Ayant essayé, après l'avoir ouvert, de le refermer à la lampe, je n'ai pu y réussir; le verre, dévitrifié à l'intérieur, se fendillait et devenait d'un blanc opaque sous le jet du chalumeau : c'est encore un signe d'antiquité.

3. Cet objet a été trouvé aux Aliscamps, près d'Arles, dans la vaste région qui a servi de cimetière à l'époque romaine. Il a été, paraît-il, mis à découvert par la charrue, dans un lieu où l'on a rencontré beaucoup d'autres objets en verre antique. D'après une lettre que M. Alexandre Bertrand, conservateur du musée de Saint-Germain, a bien voulu m'écrire à ce sujet, les archéologues sont disposés à croire qu'il y avait à Arles une fabrique où l'on travaillait le verre avec beaucoup d'art. Le tube que j'ai étudié « serait un produit indigène, probablement des premiers temps de l'occupation romaine. »

Ce tube fut recueilli et acheté par M. Augier, qui a cédé depuis sa collection d'objets de verre à la ville de Marseille, pour le musée Borely (1).

M. Quicherat l'a signalé en 1874, dans son intéressant article *De quelques pièces curieuses de verrerie antique* (*Revue archéologique*, nouvelle série, t. XXVIII, p. 80, et Pl. XIII, p. 73). Il y fait encore mention de divers vases analogues, contenant des liquides enfermés entre deux plaques de verre soudées, l'un trouvé en Angleterre, deux autres à Thionville. On m'a désigné aussi deux objets de cette espèce, qui existeraient au musée de Rouen. M. de Longpérier connaît des vases de verre analogues, dont le rebord circulaire et creux est rempli

(1) Quelques personnes ont regardé ce tube comme une sorte d'instrument de physique, voire même de thermomètre : opinion que la forme, le diamètre du tube, la disposition et la nature du liquide, non plus que la date de fabrication, ne me paraissent pas confirmer.

de liquide. Un flacon antique bouché au feu, et contenant un liquide, trouvé à Pompey (Meurthe), se trouvait au musée lorrain, détruit par l'incendie de 1871 (1).

Ces renseignements prouvent que l'art de sceller le verre par fusion (ce que les alchimistes ont appelé depuis le sceau *d'Hermès*, ou scellement hermétique) était déjà connu des anciens. J'ai cru devoir les rapporter, afin de prévenir tout doute sur l'authenticité du liquide que j'ai analysé.

4. Le volume total du liquide s'élevait à 25 centimètres cubes environ, et l'espace vide excédant, laissé dans le tube, à une dizaine de centimètres cubes.

Ce liquide est jaunâtre, il renferme une matière solide en suspension, laquelle ne se dépose pas, même à la suite d'un repos prolongé. Cependant on réussit à éclaircir le liquide par des filtrations réitérées : le liquide transparent conserve une teinte ambrée. Le dépôt, d'un jaune brunâtre, ne renfermait pas de résine ou autre matière caractéristique : il résultait sans doute, de l'altération lente de la matière colorante primitive.

Le liquide possède une odeur franchement vineuse, très-sensiblement aromatique, et rappelant en même temps celle du vin qui a été en contact avec des corps gras. La saveur en est chaude et forte, en raison à la fois de la présence de l'alcool, de celle des acides et d'une trace de matière aromatique. L'analyse, rapportée à 1 litre, a donné :

---

(1) M. Al. Bertrand m'ayant encore signalé un liquide contenu dans un vase de verre bleu du Musée du Louvre (collection Durand), je me suis adressé à M. Ravaisson et à M. de Villefosse : ils ont bien voulu m'autoriser à extraire ce liquide, qui suintait lentement à travers les fêlures d'un grand vase bleu, entièrement clos au feu dans les conditions mêmes de sa fabrication. Je dois les remercier ici de leur obligeance. Il n'y avait plus que 5 à 6 centimètres cubes de liquide, formés par de l'eau sensiblement pure. Il semblerait que cette eau se soit introduite autrefois par voie d'infiltration à travers les fissures du vase, probablement placé sous la terre. En effet, ce dernier n'offrait aucun orifice apparent, qui ait pu être scellé après l'introduction volontaire d'un liquide. Le vase lui-même possède cependant une légère odeur de vinaigre aromatique; mais cette odeur doit être due à un dépôt extérieur, car l'eau que j'ai extraite de l'intérieur du vase était neutre, inodore et insipide. Sa distillation n'a rien fourni.

Alcool	$15^{gr},0$
Acides fixes (évalués comme acide tartrique libre)	$3^{gr},6$
Bitartrate de potasse	0 ,6
Acide acétique	1 ,2
Tartrate de chaux, notable. Traces d'éther acétique.	

Ni chlorures, ni sulfates sensibles. La matière colorante n'existait plus dans la liqueur, du moins en proportion suffisante pour être modifiée par les alcalis ou précipitée par l'acétate de plomb. Il n'y avait que des traces de sucre, ou plus exactement de matière susceptible de réduire le tartrate cupropotassique, soit avant, soit après l'action des acides : ce qui prouve que le vin n'avait pas été miellé.

On remarquera que la dose d'alcool est celle d'un vin faible; la proportion d'acide libre est dans les limites normales : elle a dû être diminuée par la réaction des alcalis provenant de l'altération du verre. La crème de tartre est peu abondante, probablement à cause de la présence de la chaux. L'alcool, dosé d'abord par les procédés alcoométriques ordinaires, a été rectifié de nouveau et séparé de l'eau au moyen du carbonate de potasse cristallisé : ce qui a fourni une quantité correspondant à peu près au dosage primitif. Cet alcool contient une trace d'une essence volatile, qui rendait opalescente la liqueur distillée. L'alcool séparé par le carbonate de potasse possède une odeur très-sensible d'éther acétique (1). Je le mets sous les yeux de l'Académie, ainsi que le reste du vin étudié.

5. En résumé, le liquide analysé se comporte comme un vin faiblement alcoolique et qui aurait subi, avant d'être introduit dans le tube, un commencement d'acétification : la proportion d'oxygène contenu à l'origine dans l'air de l'espace vide n'eût pas suffi pour produire la dose d'acide acétique observée,

---

(1) Dans un liquide aussi ancien, l'équilibre d'éthérification peut être regardé comme atteint; je rappellerai que, d'après les lois que j'ai observées pour cet équilibre (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. I, p. 332 et 334; *Journal de pharmacie et de chimie*), $0^{gr},3$ environ d'alcool par litre doivent se trouver combinés aux acides, en partie sous forme d'acides éthérés, en partie sous forme d'éthers neutres. La présence de l'éther acétique est conforme à cette indication; mais j'avais trop peu de matière pour le doser.

car elle équivaudrait au plus à 0^gr,15 d'alcool changé en acide (pour 1 litre). On sait que l'acétification à l'air s'opère aisément dans un vin si peu alcoolique; c'est probablement en vue de la prévenir que l'on y avait ajouté, pendant sa fabrication ou depuis, quelque matière aromatique conformément aux pratiques connues des anciens dans la conservation du vin.

Quant au motif pour lequel ce vin avait été si soigneusement enfermé dans un vase scellé par fusion, l'opinion la plus vraisemblable paraît être celle qui l'attribuerait à un usage pieux, tel qu'une offrande aux mânes d'un mort dans son tombeau. Le lieu d'origine du tube, c'est-à-dire les Aliscamps (*Campi Elysei*), endroits de sépultures recherchés pendant plusieurs siècles, est d'accord avec cette opinion.

Mémoire sur la préparation et la composition de l'émétine; par MM. Jules LEFORT et Frédéric WÜRTZ.

Il y a quelques années, l'examen chimique d'une nouvelle variété d'ipécacuanha, introduite depuis peu dans le commerce de la droguerie médicinale, a conduit l'un de nous (1) à entreprendre quelques expériences sur la préparation et la composition élémentaire de l'émétine. Mais l'année dernière M. Glénard, tout en constatant l'intérêt de ces recherches, a signalé, dans un mémoire très-important, certains faits qui ne concordaient pas avec les résultats que nous avions obtenus (2).

Supposant que ces circonstances pourraient avoir pour origine l'état de pureté de l'émétine, et, d'autre part, M. Glénard ayant annoncé qu'il se proposait de poursuivre ce sujet, il nous a semblé que, dans l'intérêt de la question, le moment était venu d'indiquer le nouveau procédé que nous avons imaginé pour préparer l'émétine dans un état absolu de pureté, puis les

(1) Examen comparatif des Ipécacuanhas du Brésil et de la Nouvelle-Grenade ou de Carthagène, par M. Jules Lefort; *Journal de pharmacie et de chimie*, t. IX, 1869, p. 167 et 241.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXII, 1876, p. 175.

résultats de nos analyses, afin d'établir la composition élémentaire de cette base organique.

Et d'abord, si l'on en juge par la composition des végétaux en général, des quinquinas, par exemple, qui appartiennent à la même famille botanique que les ipécacuanhas, tout donne à supposer que l'émétine n'est pas l'unique alcaloïde que contiennent les diverses variétés de ces dernières racines. Tel paraît être aussi l'avis de M. Glénard; mais comme ce savant s'est en quelque sorte réservé la solution de ce problème, nous n'avons pas cru devoir nous y arrêter malgré les conditions exceptionnellement favorables dans lesquelles nous nous trouvions, grâce à l'obligeance de M. Dorvault, directeur de la Pharmacie centrale de France.

Préparation de l'émétine.

M. Glénard a découvert que l'emploi successif de la chaux et de l'éther sulfurique isolait toute l'émétine renfermée dans la poudre ou l'extrait d'ipécacuanha. Cette méthode, qui semble se généraliser pour l'extraction des bases organiques, est en effet parfaitement applicable à l'ipécacuanha. Après la volatilisation de l'éther, on obtient un produit à peine coloré, surtout si l'on s'est servi, comme nous l'avons constaté, de racine d'ipécacuanha de la Nouvelle-Grenade qui contient moins de matière résineuse brune que la racine d'ipécacuanha du Brésil. Mais alors on se demande si, dans cet état, l'alcaloïde est un produit chimiquement pur. Ne peut-il pas être souillé par une ou même plusieurs bases organiques, également solubles dans l'éther et cependant un peu différentes de l'émétine? C'est ce que les premières recherches de M. Glénard font assez pressentir.

Dans le but d'éviter cet écueil et surtout pour rendre industrielle la préparation de l'émétine dans le cas où cette substance viendrait à être utilisée dans la thérapeutique, nous nous sommes arrêtés, après des expériences comparatives, au mode opératoire suivant :

500 grammes d'extrait alcoolique d'ipécacuanha (1) sont dissous à chaud dans un demi-litre d'eau.

D'autre part, on fait une solution de nitrate de potasse ou de soude dans de l'eau saturée à chaud.

Lorsque les liqueurs sont refroidies, on verse la solution de nitrate dans celle de l'extrait jusqu'à cessation de précipité et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures.

Le dépôt abondant qui se forme acquiert bientôt la consistance poisseuse; il est brun noirâtre et consiste en nitrate d'émétine imprégné de matière colorante. Le liquide qui le surnage contient la plus grande partie de la substance brune propre à l'extrait d'ipécacuanha, et à l'état de sel minéral l'acide ipécacuanhique qui était uni dans l'origine à l'émétine, et dont Willijk a fait connaître la composition et les propriétés.

Le nitrate d'émétine n'étant soluble que dans cent fois son poids d'eau, on le lave à trois ou quatre reprises différentes avec une petite quantité d'eau froide, et après cette opération il se trouve dépouillé de la plus grande partie des matières étrangères qu'il contenait : son poids est de 200 grammes environ, c'est-à-dire à peu près la moitié de l'extrait employé.

Le précipité est dissous à chaud dans un peu d'alcool et la solution est versée dans un lait épais de chaux contenant 200 grammes de chaux délitée. On expose ensuite le mélange

---

(1) A la *Pharmacie centrale de France*, l'extrait d'ipécacuanha est préparé par un procédé un peu différent de celui du Codex.

Le nouveau Codex prescrit d'épuiser l'ipécacuanha par de l'alcool, de distiller la liqueur alcoolique et de concentrer le résidu jusqu'à consistance d'extrait. Mais le produit ainsi obtenu renferme une notable proportion de substance pectineuse (pectate de chaux ?) insoluble dans l'eau et dont le poids est parfois supérieur à celui de la matière extractive proprement dite. La quantité d'extrait est, comme on voit, augmentée au détriment de son activité et partant de sa richesse en émétine.

A la *Pharmacie centrale de France*, on reprend par de l'eau distillée le résidu de la distillation alcoolique, on filtre pour séparer les parties insolubles et l'on concentre ensuite la liqueur en consistance d'extrait. C'est sans doute parce que les auteurs n'avaient pas éliminé ce pectate qu'ils ont indiqué un rendement en extrait supérieur à celui que donne réellement la racine d'ipécacuanha.

au bain-marie en l'agitant de temps à autre afin de faciliter la décomposition du nitrate d'émétine par l'oxyde terreux, et lorsqu'il est complétement sec on le réduit en poudre que l'on met dans un flacon contenant de l'éther sulfurique.

Après quelques heures et en agitant le flacon, l'émétine, mise ainsi en liberté, se dissout dans l'éther qu'elle colore en jaune clair. On épuise la poudre par deux ou même trois nouvelles additions d'éther, et les solutions réunies sont distillées dans un appareil *ad hoc*.

Le résidu de la cornue est sous la forme d'un sirop plus ou moins épais, jaune brunâtre, que l'on traite par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. La petite portion de résine qui avait été entraînée par le nitrate d'émétine et qui avait été ensuite dissoute par l'éther, parce qu'elle avait échappé à la combinaison avec la chaux se précipite, et la solution filtrée renferme toute l'émétine à l'état de sulfate.

Ce sel, traité ensuite par l'ammoniaque faible, laisse déposer l'alcaloïde sous la forme d'un précipité blanc jaunâtre, volumineux, qui est ensuite lavé et séché à une basse température.

Si l'on n'opérait que sur une petite quantité à la fois, il y aurait avantage à redissoudre l'émétine dans l'éther sulfurique et à placer la solution dans le vide. A la fin de cette dessiccation, la matière se gonfle considérablement et devient spongieuse. Par ce moyen l'émétine est encore plus pure que si on la sèche à l'air et à chaud. Des expériences nous ont montré, en effet, que cette substance, même chauffée au bain-marie, entre en fusion et se colore d'autant plus que son exposition à l'air et à la chaleur a été plus prolongée; ce qui nous fait supposer qu'elle s'y modifie d'une manière sensible.

Le procédé que nous venons de décrire avec détail est certainement plus avantageux que tous ceux connus jusqu'à ce jour, parce qu'il permet de séparer tout de suite la totalité de l'émétine à l'état de combinaison définie, peu soluble et, par cela même, facile déjà à dépouiller de la plus grande partie des matières complexes propres à la racine d'ipécacuanha. Il n'exige ensuite qu'une petite quantité de chaux pour un poids relativement considérable d'extrait; il est évident que moins le mélange de nitrate d'émétine et de chaux est volumineux, plus la

dessiccation est rapide et moins aussi on emploie d'éther sulfurique pour dissoudre l'alcaloïde. Au point de vue d'une fabrication en grand, ces considérations sont capitales.

Tous les chimistes qui se sont occupés de l'examen de l'ipécacuanha ont signalé que l'émétine était incristallisable. Cette observation était juste, parce que cette base organique n'avait jamais été obtenue dans un état absolu de pureté. Nous avons placé dans un flacon fermant hermétiquement la teinture alcoolique très-concentrée d'émétine pure et, après un certain temps, il s'est déposé sur les parois du vase des cristaux durs, de la grosseur d'un grain de millet à celle d'une petite lentille, formés de fines aiguilles visibles à l'œil nu et rayonnant autour d'un centre commun; nous devons ajouter cependant que ces cristaux sont extrêmement longs à se former.

Composition de l'émétine.

Assurés désormais de posséder de l'émétine d'une pureté parfaite, nous avons cru indispensable d'en faire l'analyse élémentaire et nous y étions d'autant plus invités qu'il existe des différences considérables dans les résultats obtenus en 1823 par MM. Dumas et Pelletier et l'année dernière par M. Glénard, comme l'indique le tableau suivant :

	MM. Dumas et Pelletier.	M. Glénard. a	M. Glénard. b
Carbone.	61,57	72,43	72,08
Azote.	4,00	5,28	5,42
Hydrogène.	7,77	8,64	8,59
Oxygène.	22,95	13,65	13,91
	99,29	100,00	100,00

Il est vrai de dire que MM. Dumas et Pelletier ont employé le vide pour sécher l'émétine, tandis que M. Glénard a déshydraté cet alcaloïde en le chauffant à l'air libre dans une étuve maintenue à une température de 110 à 120 degrés. Dans le premier cas la substance était, après dessiccation, sous la forme d'une éponge blanche, excessivement légère; dans le second cas, elle était à l'état de masse brune, fondue et comme vitreuse.

Sachant que l'émétine est susceptible de s'altérer lorsqu'on l'expose à la chaleur et à l'air, nous avons desséché dans le vide la matière dont nous voulions déterminer la somme des éléments constituants, et voici les résultats auxquels nous sommes arrivés :

	Émétine.			
I. —	0gr,5325	ont donné......	1gr,362 / 0 ,889	CO^2 / HO
	0 ,500	ont donné......	0 ,0288	Az
II. —	0 ,429	ont donné......	1 ,093 / 0 ,316	CO^2 / HO
	0 ,500	ont donné......	0 ,0292	Az
III. —	0 ,499	ont donné......	1 ,263 / 0 ,366	CO^2 / HO
	0 ,500	ont donné......	0 ,0274	Az

Les résultats de ses diverses analyses se représentent ainsi :

	I.	II.	III.
Carbone..........	69,79	69,47	69,01
Azote............	5,76	5,84	5,49
Hydrogène.........	8,15	8,18	8,14
Oxygène..........	16,30	16,51	17,36
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres sont, comme on peut le voir, assez rapprochés de ceux trouvés par M. Glénard, cependant ils conduisent à une formule un peu différente puisqu'ils concordent avec la composition suivante : $C^{28}AzH^{20}O^{5}$, qui donne :

C^{28}	69,41
Az	5,78
H^{20}	8,16
O^{5}	16,65
	100,00

Telle doit être en effet la composition de l'émétine au lieu de $C^{30}AzH^{22}O^{4}$ d'après M. Glénard.

Mais un point non moins important restait encore à résoudre. L'un de nous, se basant sur la capacité de saturation de l'émétine par les acides chlorhydrique et sulfurique pour être transformés en sels neutres au papier du tournesol, mais opérant, il est vrai, avec un produit moins pur que celui qui fait

le sujet de ce mémoire, avait pensé que la formule de l'alcaloïde de l'ipécacuanha, telle qu'elle avait été déduite des analyses de MM. Dumas et Pelletier, devait être doublée.

M. Glénard ne partage pas cet avis, parce que l'examen qu'il a fait du chlorhydrate d'émétine cristallisé lui a fourni des nombres qui s'accordent mieux avec un sel neutre.

Mais ce chimiste traitant l'émétine par l'acide chlorhydrique en excès, ne peut-on pas supposer *à priori* que le chlorhydrate cristallisé qu'il a analysé est un sel acide?

Telle est la question que nous nous sommes posée, et, pour la résoudre dans un sens ou dans l'autre, nous avons recouru au nitrate d'émétine qui se produit par double décomposition de l'ipécacuanhate d'émétine et du nitrate de potasse. Ce sel, que nous avons fait connaître le premier, est en effet parfaitement défini, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très-soluble dans l'alcool et par cela même très-facile à purifier. Voici du reste comment nous l'avons préparé pour les besoins de ces analyses :

De l'émétine pure, isolée une première fois de son nitrate par la chaux et l'éther sulfurique, a été redissoute dans de l'acide acétique et la solution a été précipitée à nouveau par le nitrate de potasse. Le nitrate d'émétine qui s'est ainsi formé a été lavé avec soin avec de l'eau distillée et dissous dans de l'alcool absolu.

La teinture alcoolique exposée au bain-marie a fourni un précipité jaunâtre qui a été séché complétement dans le vide; son analyse élémentaire nous a donné les résultats suivants :

I. — $0^{gr},6075$	ont donné......	$1^{gr},233$	CO^2
		0 ,383	HO
0 ,250	ont donné......	0 ,02285	Az
II. — 0 ,785	ont donné......	1 ,590	CO^2
		0 ,503	HO
0 ,250	ont donné......	0 ,02275	Az

La composition en centièmes, calculée d'après ces analyses, se représente ainsi :

	I.	II.
C^{28}	55,16	55,23
H^{21}	6,96	7,11
Az^2	9,14	9,10
O^{10}	28,14	28,56

Ce qui donne au nitrate d'émétine la formule :

$$C^{28}AzH^{20}O^{5} + AzO^{5},HO,$$

car le calcul exige :

C^{28}	56,08
H^{21}	6,88
Az^{2}	9,17
O^{11}	28,87
	100,00

L'analyse du nitrate d'émétine confirme celle de l'émétine pure.

De plus, ces dernières expériences mettent hors de doute que le chlorhydrate de M. Glénard et le nitrate que nous avons analysé sont des sels neutres, en un mot que l'émétine ne forme pas de sels basiques, du moins dans les conditions où ils ont été observés.

Note sur la présence fréquente de l'acétate de cuivre dans les vinaigres commerciaux, et sur le dosage de ce métal;
par M. Alfred RICHE,
présentée à l'Académie de médecine le 8 mai 1877.

L'attention a été récemment appelée par M. Pasteur sur la présence du cuivre dans les conserves de légumes remarquables par l'intensité de leur teinte verte.

Ayant eu l'occasion de faire dans ces temps derniers des observations du même ordre sur un produit alimentaire de consommation journalière, le vinaigre, je demande à l'Académie la permission de lui faire connaître, et de lui soumettre un procédé simple, rapide et rigoureux de doser le cuivre dans ce liquide, et généralement dans une matière quelconque.

Le premier vinaigre sur lequel ont porté mes essais m'avait été envoyé de l'est de la France, afin d'en faire l'analyse complète, parce qu'on supposait qu'il renfermait des substances toxiques. Après m'être assuré que le plomb ne s'y rencontrait pas, je recherchai le cuivre, et comme un premier examen ne laissait pas de doute sur sa présence, je m'attachai à le doser

avec soin, et je constatai que ce vinaigre contenait de 27 à 30 milligrammes de cuivre par litre, soit environ 90 milligrammes d'acétate de ce métal.

Comme, à ma connaissance au moins, on n'a pas signalé la présence du cuivre dans les vinaigres d'alcool ou de vin et que l'on conseille même, pour reconnaître si du vinaigre ne renferme pas de l'acide acétique obtenu par distillation des acétates de cuivre, de rechercher dans le liquide la présence de ce métal, parce qu'il est le plus souvent entraîné de petites quantités d'acétate de cuivre dans la distillation de ces sels, je fis prendre du vinaigre chez douze débitants de Paris, habitant des quartiers différents, et j'obtins les résultats suivants :

Dans trois d'entre eux, il n'existait pas de cuivre ;

Dans deux, il n'y en avait que des traces ;

Dans les sept autres, il s'en trouvait une proportion variant de 5 milligrammes à 15 milligrammes par litre.

Tous ces vinaigres étaient vendus sous la désignation de vinaigres de vin ou d'alcool ; l'analyse m'a montré qu'un des échantillons cuivreux était du vinaigre de vin, et le nom du fournisseur m'a prouvé pour deux autres qu'ils étaient formés de vinaigre d'alcool.

Je m'adressai directement au fabricant de vinaigre d'alcool de la maison duquel sortait un des vinaigres cuivreux, et je pris moi-même des échantillons au sortir des foudres dans lesquels il est soutiré pour la livraison au commerce de détail : l'analyse n'y décela pas traces de cuivre.

Des renseignements que j'ai pris chez divers marchands en détail, il résulte que le cuivre qui se trouve dans certains vinaigres provient de la mauvaise volonté ou de la négligence des débitants qui contreviennent aux règlements de police en substituant des robinets en cuivre aux cannelles en bois, et des entonnoirs en étain munis de douille en cuivre aux entonnoirs en bois ou en gutta-percha.

L'essai suivant démontre la rapidité avec laquelle le vinaigre attaque le cuivre. On a introduit quatre litres de ce liquide dans un flacon en verre muni d'un très-petit robinet en laiton, puis, après avoir mouillé l'intérieur du robinet en faisant couler quelques gouttes de vinaigre, on a soutiré le liquide

après deux jours : les premières portions écoulées renfermaient 20 milligrammes de cuivre par litre, et le reste en contenait 15 milligrammes. La liqueur a été versée plusieurs fois dans le flacon et soutirée : après douze jours, on y a constaté 60 milligrammes de cuivre par litre.

Ce métal a été signalé depuis longtemps dans divers condiments préparés au vinaigre, et l'on attribue exclusivement sa présence aux vases dans lesquels on les fabrique. L'origine doit en être souvent le vinaigre où ils sont conservés dans des bocaux en verre. Ainsi, des cornichons ne contenant pas de cuivre ont été tenus immergés pendant huit jours dans du vinaigre cuivreux : au bout de ce temps les cornichons renfermaient 10 centigrammes de cuivre par kilogramme, tandis que le vinaigre n'en contenait que 4 centigrammes; par conséquent, le cuivre s'est séparé du liquide où il était en dissolution pour se fixer, à l'état insoluble, sur certains principes organiques. Le cuivre provenait donc, non pas de la préparation, mais du mode de conservation des cornichons, et le fabricant peut, dans certains cas, ne pas être repréhensible lorsqu'on trouve du cuivre dans ses produits.

Dans diverses publications récentes sur la présence du cuivre dans l'organisme, il en est où l'on traite du dosage de ce métal et où l'on annonce l'avoir dosé volumétriquement par une liqueur de sulfure de sodium. Ce procédé qui, d'ailleurs, laisse à désirer comme exactitude, ne s'appliquerait pas aux minimes proportions que je viens d'indiquer.

La méthode dont je me sers est contenue en germe dans les travaux de M. Becquerel sur la précipitation des métaux sous l'influence du courant électrique. M. Soret (1), M. Lecoq de Boisbaudran (2), M. le directeur des travaux scientifiques des usines métallurgiques des Mansfeld et M. Herpin (3) ont publié sur ce sujet d'intéressants travaux, desquels il résulte qu'on réussit, en opérant à l'abri de l'acide nitrique, en liqueur faiblement sulfurique, et alors on a un dépôt adhérent et pur;

---

(1) Soret, *Annales de chimie et de physique*, t. XXXXII.

(2) Lecoq de Boisbaudran, *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 469.

(3) Usines du Mansfeld; Herpin, *Société d'encouragement*, novembre 1874.

ou en employant un courant énergique en présence de l'acide nitrique, et dans ce cas le dépôt n'est pas adhérent.

Comme, dans la majeure partie des cas de recherches légales ou métallurgiques, le liquide est une solution nitrique, il faut l'évaporer à sec et calciner le résidu avec de l'acide sulfurique, opération délicate, parce qu'elle expose à des pertes par projection de matière, et désagréable par les vapeurs âcres qu'elle dégage. Cependant ce procédé est préférable au second dont j'ai parlé, qui nécessite une pile forte, et qui fournit un dépôt assez peu adhérent pour que des parcelles se séparent pendant l'opération ou pendant les lavages. En effet, ces parcelles sont souvent si petites qu'elles peuvent échapper à la vue, ou bien il faut chaque fois filtrer le liquide, laver et incinérer le filtre : ce qui rend alors l'opération longue et difficile.

En outre, on opère à froid, et le traitement est long dans le cas où le poids du métal est un peu considérable.

Le moyen que j'emploie diffère des précédents en ce qu'on peut agir avec autant d'avantages en liqueur nitrique ou même ammoniacale qu'en liqueur sulfurique, et qu'on fait intervenir la chaleur.

1° *Liqueur acide*. — On évapore presque à sec la liqueur nitrique ou sulfurique, on la reprend par l'eau, et l'on expose la solution au courant d'un élément Bunsen de petit modèle. Le vase que j'emploie d'habitude est un creuset en platine de 50 à 100 centimètres cubes, qui forme le pôle positif; une lame de platine, contournée de façon à reproduire sensiblement la forme du creuset, baigne dans la liqueur, et constitue le pôle négatif sur lequel se dépose le cuivre; mais on peut tout aussi bien faire usage d'un creuset en porcelaine dans lequel plongent deux lames de platine formant les électrodes. Le creuset est suspendu dans une capsule de porcelaine pleine d'eau chauffée vers 60 à 80°. Le cuivre se dépose très-vite sous la forme d'un enduit adhérent, d'un beau rouge, que l'expert peut produire comme pièce de conviction dans les débats judiciaires.

On a opéré sur les doses les plus diverses entre 1 milligramme et 1 gramme, soit avec des sels de cuivre purs, soit avec des liqueurs renfermant de petites quantités de cuivre en présence de fortes proportions de sels de potasse, de soude, de baryte,

de chaux, de magnésie, d'alumine, de nickel, de zinc, de fer, de manganèse et de plomb.

Dans ces divers essais, on obtient rigoureusement le cuivre dissous si l'on a soin, — la précaution est nécessaire, — de retirer le pôle négatif sans arrêter préalablement le courant, et de laver l'électrode aussitôt avec de l'eau. On la plonge ensuite dans de l'alcool, puis on la dessèche à l'air a une douce température avant de la peser.

L'action de la chaleur est très-avantageuse lorsqu'il s'agit de doses de cuivre un peu fortes; ainsi, le dépôt de 250 milligrammes de cuivre se termine complétement en une heure et demie, tandis qu'il n'est pas encore achevé après huit heures à la température ordinaire. Il faut deux heures pour précipiter à chaud 500 milligrammes, et trois heures et demie pour 1 gramme. La précipitation est tellement rigoureuse que la liqueur ne se colore plus par le ferrocyanure de potassium.

Ce mode d'opérer, qui ne laisse rien à désirer en présence de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, peut être suivi en présence d'une liqueur étendue renfermant de l'acide chlorhydrique et des chlorures; mais il faut un courant faible qu'on obtient en éloignant les deux pôles d'un petit élément Bunsen. Le cuivre se précipite; seulement, comme le dépôt est mat et peu adhérent, on retombe sur les inconvénients que je signalais plus haut au sujet d'un des procédés employés aujourd'hui, et ce moyen n'est pas à recommander. Lorsque la liqueur est chlorhydrique ou contient de l'eau régale, il faut, soit la ramener à être sulfurique ou nitrique, soit la rendre ammoniacale, lorsqu'elle ne contient pas d'autre substance précipitable par le courant électrique dans ces conditions.

2° *Liqueur ammoniacale.* — On sursature la liqueur acide par une solution d'ammoniaque, et on l'expose au courant d'un élément en maintenant le liquide à la température ordinaire. L'action est plus lente, mais le cuivre se dépose en totalité: 500 milligrammes ont été précipités en six heures.

On réaliserait l'opération avec plus de rapidité par la substitution de deux éléments de pile à un seul. Dans ces conditions, 1 gramme de cuivre a été séparé en une heure; seulement le dépôt est brun au lieu de présenter la belle teinte

rouge du cuivre, et il se trouve des points où l'adhérence est faible, de sorte qu'il est à craindre que, pendant la dessiccation, il ne se détache de la poudre du métal. Cette observation s'applique aux liqueurs acides comme à la solution alcaline.

Lorsqu'on se propose simplement de doser le cuivre dans le vinaigre ou dans un liquide analogue, il est inutile de l'évaporer à sec et d'incinérer le résidu pour le reprendre ensuite par de l'eau acide. Au début de ces essais, je soumettais directement le vinaigre à la pile, et si, — ce qui est fréquent, — le dépôt était noirâtre, je le dissolvais sur la lame de platine avec quelques gouttes d'acide nitrique, puis, après avoir évaporé cette liqueur, je redissolvais le résidu dans l'eau, et j'exposais la solution nouvelle au courant qui précipite le cuivre à l'état de pureté. J'ai reconnu ensuite que ce double traitement était inutile, si l'on a soin d'ajouter au vinaigre quelques gouttes d'acide nitrique avant de le soumettre à la pile. Le cuivre se dépose adhérent, avec sa couleur caractéristique, et l'opération complète exige une demi-heure au plus en opérant sur 75 à 100 centimètres cubes de vinaigre.

Ce mode de dosage du cuivre, appliqué comme il a été décrit ci-dessus, est appelé à rendre des services au chimiste et au pharmacien, parce qu'il est extrêmement facile à réaliser, qu'il joint à une grande rapidité une rigueur absolue, et qu'il est applicable dans le plus grand nombre des cas.

On sait que le plomb et le manganèse se déposent au pôle positif sous forme d'oxydes supérieurs; leur dosage à cet état, qui n'avait pas été réalisé d'une façon satisfaisante, a été étudié en même temps que celui du cuivre et fera l'objet d'une communication prochaine.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'émettre cette conclusion pratique qu'il y aurait lieu, vu la présence de l'acétate de cuivre dans un grand nombre de vinaigres pris au hasard dans le commerce, d'appeler sur ce point l'attention des jurys médicaux et des conseils d'hygiène; car même en admettant que l'acétate et les sels de cuivre ne possèdent pas les propriétés toxiques redoutables qu'on leur attribuait généralement, le vinaigre est un produit alimentaire défini dans lequel ce métal ne doit pas exister en dissolution.

Ce travail a été fait au laboratoire du ministère de l'agriculture et du commerce avec le concours de M. Yver, dont je ne saurais trop louer l'empressement à m'aider dans son exécution.

Électrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire; par MM. Edme Bourgoin, et E. Reboul, doyen de la Faculté des sciences de Besançon.

I. L'acide pyrotartrique, retiré de l'acide tartrique, présente une grande stabilité vis-à-vis du courant. Une solution concentrée, presque saturée à froid, ne donne aux deux pôles qu'un très-faible dégagement de gaz, même en rapprochant les électrodes à une petite distance et se servant de compartiments en verre qui communiquent largement entre eux.

Au pôle négatif, on obtient de l'hydrogène, et au pôle positif de l'oxygène ne contenant que quelques centièmes d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'acide se concentre régulièrement dans le compartiment positif, et, du jour au lendemain, il se dépose sur la lame de platine correspondante de petits cristaux d'acide pyrotartrique. Cet acide se comporte donc ici à la manière d'un acide minéral, l'acide sulfurique, par exemple, à cela près qu'une très-petite quantité est détruite par l'oxygène avec formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, l'action fondamentale du courant restant prédominante :

$$C^{10}H^{8}O^{8} = \underbrace{[C^{10}H^{6}O^{6} + O^{2}]}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Pôle N.}};$$

Au pôle positif,

$$[C^{10}H^{6}O^{6} + O^{2}] + H^{2}O^{2} = C^{10}H^{8}O^{8} + O^{2}.$$

II. Une solution neutre et concentrée de pyrotartrate de potassium s'électrolyse assez facilement. Le compartiment positif ne tarde pas à se remplir de cristaux durs, grenus, à réaction acide. Ces cristaux, qu'il suffit d'égoutter pour les obtenir à l'état de pureté parfaite, ne sont pas constitués par de l'acide

pyrotartrique, mais bien par du pyrotartrate acide de potassium. Ils répondent à la formule d'un sel anhydre,

$$C^{10}H^{7}KO^{8},$$

comme le prouvent les déterminations suivantes :

1° 0,303 ont donné : sulfate de potasse			0,155
Théorie pour $C^{10}H^{7}KO^{8}$			0,155
2° 1,002 ($S^{2}H^{2}O^{8}$) étant saturé par 854 divisions d'eau de baryte,			
0,143 de matière ont exigé	35	—	—

D'où l'on déduit pour l'équivalent :

$$\frac{854 \times 49 \times 0,143}{1,002 \times 35} = 170.$$

La théorie indique précisément 170.

Lorsque l'on prolonge l'action du courant, les cristaux disparaissent et le compartiment positif renferme de l'acide pyrotartrique libre.

III. Nous avons soumis à l'action de quatre éléments de Bunsen, grand modèle, une solution alcaline et concentrée de pyrotartrate de potassium, faite dans les proportions suivantes :

$$4C^{10}H^{6}K^{2}O^{8} + KHO^{2}.$$

Le dégagement est faible au début dans le compartiment positif, ce qui tient sans doute à ce que l'acide carbonique est d'abord retenu par l'alcali libre; puis on y recueille un mélange gazeux dont voici l'analyse :

Gaz	165	$C^{2}O^{4} = 39$
Après l'action de la potasse	126	$O^{2} = 66,5$
— du pyrogallate	59,5	$C^{2}O^{2} = 59$
— chlorure de cuivre	0,5	

D'où l'on déduit :

Acide carbonique	23,7
Oxyde de carbone	34,8
Oxygène	40,5
	99,0

Le gaz débarrassé d'acide carbonique et d'oxygène n'a pas donné trace d'absorption par le brome.

Après deux jours d'action, l'électrode positive s'est recouverte de cristaux de bipyrotartrate de potassium.

Tous ces résultats sont faciles à interpréter d'après la théorie générale de l'électrolyse des acides organiques, établie autrefois par l'un de nous. En effet, dans une solution alcaline, l'action fondamentale du courant, nous voulions dire la scission du sel organique en deux parties, a toujours lieu, comme dans les cas précédents; seulement, au pôle positif, on observe simultanément deux phénomènes distincts :

1° Fixation de l'eau sur les éléments de l'acide anhydre et régénération de l'acide pyrotartrique,

$$[C^{10}H^6O^6 + O^2] + H^2O^2 = C^{10}H^8O^8 + O^2;$$

2° Combustion par l'oxygène d'une petite quantité d'acide, conformément à l'équation suivante, déduite directement de l'analyse gazeuse :

$$[C^{10}H^6O^6 + O^2] + 6O^2 = 2C^2O^4 + 3C^2O^2 + 3H^2O^2.$$

IV. Nous avons recommencé l'expérience avec des solutions concentrées de plus en plus alcalines, en vue d'obtenir le propylène qui devrait prendre naissance par une oxydation régulière,

$$[C^{10}H^6O^6 + O^2] = 2C^2O^4 + C^6H^6.$$

Il ne s'est dégagé au pôle positif qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Voici l'analyse du gaz obtenu en opérant sur une solution faite avec deux molécules de sel et une molécule de potasse caustique :

Gaz	155	$C^2O^4 = 41$
Après l'action de la potasse	114	$O^2 = 90$
— du pyrogallate	24	$C^2O^2 = 22,5$
— du chlorure acide	1,5	

Ce qui donne en centièmes :

Acide carbonique	26,7
Oxyde de carbone	14,7
Oxygène	58,6

Après trois jours, l'électrode positive s'est recouverte de cristaux de bipyrotartrate de potassium.

En résumé, l'acide pyrotartrique ordinaire est un acide très-stable qui s'électrolyse à la manière des acides minéraux. Il s'éloigne donc, sous ce rapport, de l'acide succinique dont la solution modérément alcaline se dédouble si facilement en éthylène et en acide carbonique. Il vient se placer à côté des acides phtalique et camphorique, par exemple, qui se comportent exactement de la même manière sous l'influence du courant électrique.

Tandis que l'acide pyrotartrique ordinaire devait fournir le propylène connu,

$$C^2H^2[C^4H^4 -],$$

l'acide normal devrait donner le propylène normal ou triméthylène encore inconnu,

$$C^2H^2[C^2H^2(C^2H^2 -)].$$

L'électrolyse de l'acide pyrotartrique normal et les essais que nous avons tentés pour obtenir le propylène qui lui correspond feront l'objet d'un prochain mémoire.

Procédé pour évaluer l'alcool dans les liquides ; par M. Fleury, pharmacien-major, docteur ès sciences.

Je me suis proposé de trouver une substance pouvant enlever l'alcool aux liquides qui en contiennent. J'ai fait choix, *après de nombreux essais*, d'un mélange de 4 parties d'alcool amylique et de 1 partie d'éther en volume. L'alcool amylique peut n'être pas chimiquement pur, cependant il est bon qu'il renferme le moins possible d'alcool ordinaire; l'éther que j'ai employé a été obtenu en agitant dans une allonge de l'éther à 62° avec son volume d'eau, et décantant la couche supérieure.

Mes expériences ont été faites avec un tube de verre fermé par un bout, d'une longueur de 20,5 centimètres, d'un diamètre intérieur de 13 millimètres : ce tube est divisé en 10es de centimètre cube; les traits sont espacés de moins de 1 milli-

mètre. On le munit d'un excellent bouchon de liége; je l'appelle tube mesureur.

Essai des vins. — On verse dans le tube 5 centimètres cubes de vin; s'il tombait un peu trop de liquide, on enlèverait l'excédant avec un tube de verre effilé. Puis on fait couler le long de la paroi du tube mesureur 10 centimètres cubes de mélange éthéro-amylique; on bouche, et l'on agite vivement les liquides en retournant le tube, pendant une minute au moins. Le tube est ensuite redressé et l'on attend que la séparation du liquide en deux couches se produise, ce qui exige trois minutes. Alors, *sans plus attendre*, on observe la position de la surface de séparation vis-à-vis de la graduation : on constate ainsi une diminution de volume plus ou moins considérable du liquide alcoolique inférieur. La couche supérieure n'est pas parfaitement limpide : il faut plus d'une heure pour qu'elle le devienne (ce qui occasionne une variation de la couche inférieure) : si l'on voulait obtenir ce résultat, on enlèverait au procédé sa valeur, qui consiste surtout dans sa rapidité.

Exemples : I. — Un vin contenant 7,1 p. 100 d'alcool a donné lieu à une diminution de volume mesurée par 5,5 divisions.

II. — Un vin contenant 8,9 p. 100 d'alcool donne lieu à une diminution mesurée par 7 divisions.

III. — Un vin contenant 15 p. 100 d'alcool donne lieu à une diminution mesurée par 11 divisions.

IV. — Un vin contenant 16 p. 100 d'alcool donne lieu à une diminution mesurée par 11,5 divisions.

La température qui régnait dans la pièce durant ces essais était de 12° environ.

V. — Un vin contenant 16 p. 100 d'alcool donne lieu à une diminution mesurée par 12,5 divisions, la température ambiante étant de 24 à 25°. On voit que l'élévation de la température tend à faire paraître le vin plus riche. Il y aurait donc lieu d'opérer toujours aux environs de 15°.

J'ai fait varier du simple au double la quantité des matières fixes contenues dans le vin pour apprécier leur influence; je l'ai trouvée à peu près nulle dans ces limites.

Les expériences (III et IV) montrent que deux vins dont le

titre alcoolique diffère de 1 p. 100 peuvent être distingués par notre procédé; mais un expérimentateur peu habile les confondrait probablement. Les expériences (I et III) montrent qu'entre les vins dont le titre diffère de 1,8° alcoolique la distinction peut être faite facilement.

Observons que si, au lieu d'agir sur 5 centimètres cubes de vin, nous avions opéré sur 10 centimètres cubes, en employant un volume double d'alcool amylique, les nombres traduisant les diminutions de volume auraient été doublés, et le procédé aurait manifesté une précision plus grande. La valeur vénale de l'alcool amylique et de l'éther nous a porté à agir dans ces essais sur de petits volumes : si l'administration se préoccupait plus de la précision des dosages que de la dépense qu'ils occasionneront, elle adopterait la modification que je viens d'indiquer, savoir 10 centimètres cubes de vin pour 20 centimètres cubes d'alcool amylique.

Exemple. — Un vin contenant 11 p. 100 d'alcool a donné lieu, dans cette manière d'opérer, à une diminution mesurée par 18 divisions du tube mesureur.

A mesure que croît le titre des liquides alcooliques, la limite d'erreur s'abaisse, car les diminutions de volume de la couche inférieure croissent plus rapidement que les différences de titre. Voilà le procédé dont on peut faire usage tant que le liquide contient moins de 25 p. 100 d'alcool, c'est-à-dire pour tous les vins. Il faudrait donc dresser une table faisant connaître les richesses alcooliques correspondantes aux diminutions de volume, à partir d'un vin contenant 6 p. 100 d'alcool : les vins moins riches ne se rencontrent jamais. La construction de cette table n'exigerait pas plus de six expériences sur des vins dont on ferait varier le titre de 4 en 4°; les résultats serviraient à tracer une courbe qui fournirait les points intermédiaires.

Essai des liquides alcooliques en général. — J'emploie 10 centimètres cubes de liquide et autant d'alcool amylique : après une vive agitation on obtient en trois minutes deux couches nettement séparées.

Exemples A. — Une eau-de-vie contenant 37,5 p. 100 d'al-

cool donne lieu à une diminution mesurée par 48,5 divisions. — B Une eau-de-vie contenant 38 p. 100 d'alcool donne lieu à une diminution mesurée par 55 divisions.

Ces expériences montrent que le procédé est très-précis dans les conditions précédentes.

Telle est la manière d'opérer pour les liquides dont la teneur alcoolique varie de 25 à 42 p. 100. Au delà, la séparation des deux couches de liquide s'effectue avec une grande lenteur, ou elle ne s'effectue pas du tout.

On peut néanmoins appliquer encore cette méthode en la modifiant. Il suffit d'abaisser le titre de l'eau-de-vie en la mélangeant avec de l'alcool plus faible, de telle sorte que le titre résultant soit compris entre 25 et 42.

Par exemple, de l'eau-de-vie à 50 p. 100 (titre approximativement connu) serait mélangée avec son volume d'alcool à 20 p. 100, et l'on obtiendrait un liquide à 35 p. 100 (en négligeant la contraction), dont l'évaluation rentre dans les limites d'emploi de notre procédé. Pour ne pas obliger les employés de l'octroi à faire un calcul d'ailleurs très-simple, on pourrait dresser une table pour ces mélanges. On ferait d'avance dans le laboratoire de l'administration de l'octroi une certaine provision d'alcool à 20 p. 100 : l'outillage des employés s'augmenterait d'une éprouvette jaugée.

A-t-on affaire à de l'eau-de-vie à 80 p. 100, on double son volume avec de l'eau ordinaire, et le produit contenant 40 p. 100 d'alcool peut être analysé par le procédé ci-dessus.

Ici la contraction n'introduit pas de cause d'erreur.

Pour l'alcool à 90 p. 100 (ou au delà) on triplerait le volume par une addition d'eau. La richesse trouvée serait ensuite multipliée par 3.

Certes il y a dans ces manipulations quelques chances d'erreur si les volumes ne sont pas exactement mesurés Notre procédé ne peut pas rivaliser pour l'exactitude avec l'emploi de l'alcoomètre centésimal. Mais dans les cas où les eaux-de-vie sont mêlées avec des substances solides tendant à abaisser leur degré, il y aura toujours plus de célérité à employer la méthode que nous proposons qu'à distiller les liquides.

L'administration ne doit pas ignorer en effet que certains

sels, comme le chlorure de calcium, se dissolvent parfaitement dans l'alcool, et peuvent servir à l'introduction en fraude de cette denrée dans les grandes villes.

Mais c'est surtout pour l'essai des vins que nous croyons notre procédé utile : il fournit un moyen de réprimer les abus du vinage, grâce auquel des vins, considérablement additionnés d'alcool dans les lieux de production, sont ensuite dédoublés dans les entrepôts par des additions d'eau plus ou moins savantes. Si le principe de la méthode proposée était admis, il resterait à construire une ou plusieurs tables : pour ce travail l'auteur se mettrait à la disposition de l'administration.

En résumé les réactifs ou instruments à acquérir sont :

Un mélange d'alcool amylique et d'éther lavé;

De l'eau-de-vie à 20 p. 100;

Un tube gradué jusqu'à 10 centimètres cubes;

Une éprouvette à trois traits de jauge;

Du papier joseph pour essuyer le tube gradué.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère; par M. A. Wurtz.

Des volumes égaux des gaz ou des vapeurs (non décomposées) *renferment un même nombre de molécules.* Tel est l'énoncé de la loi à laquelle le chimiste italien, Amedeo Avogadro, a attaché son nom, et que notre Ampère a formulée de son côté, un peu plus tard. Elle est un développement des lois de Gay-Lussac sur les combinaisons des gaz entre eux, et est généralement envisagée aujourd'hui comme une proposition fondamentale en chimie. L'espace qui est occupé par 2 volumes d'hydrogène, lesquels représentent 2 atomes, est aussi occupé par 2 atomes d'oxygène, d'azote, de chlore, de brome, d'iode, par 4 atomes de phosphore, par 4 atomes d'arsenic, par 1 atome de mercure, de cadmium, par 1 molécule d'eau, d'hydrogène

sulfuré, d'hydrogène sélénié, d'ammoniaque, d'hydrogène phosphoré, d'hydrogène arsénié, de gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, de gaz sulfureux, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, par 1 molécule des chlorures, bromures des métalloïdes et des métaux, enfin par les molécules d'innombrables composés organiques, pourvu que tous ces composés, minéraux ou organiques, soient volatils sans décomposition. Les rapports qui existent entre leurs grandeurs moléculaires sont alors donnés par leurs densités de vapeur, et on les exprime très-simplement en disant que les molécules de tous ces composés volatifs occupent 2 volumes si 1 molécule d'hydrogène H^2 occupe 2 volumes. Les grandeurs moléculaires ainsi déterminées sont exprimées par des formules (1) répondant à 2 volumes de vapeur, dans la notation aujourd'hui adoptée dans tous les pays de l'Europe.

M. H. Sainte-Claire-Deville a élevé récemment quelques objections contre la loi d'Avogadro que nous venons d'énoncer. Il l'a qualifiée d'« hypothèse pure et simple, minée par les faits, les raisonnements de toute sorte ». Il commence par faire remarquer que l'attention des chimistes a été portée « exclusivement » sur les matières *organiques* représentant 4 volumes de vapeur, c'est-à-dire 2 volumes dans la notation atomique. Est-ce que les composés que j'ai énumérés plus haut, et dont j'aurais pu augmenter la liste, sont des composés organiques? Il est vrai que la loi dont il s'agit s'appuie principalement sur les densités de vapeur des substances organiques. Il y a une bonne raison pour cela. Ces corps-là constituent l'immense majorité des combinaisons volatiles. Il n'est donc pas permis de soutenir que la loi dont il s'agit est une pure hypothèse : elle repose en réalité sur un nombre très-considérable de faits, et tous ceux qu'on a essayé de lui opposer, à titre d'exceptions, peuvent recevoir une interprétation très-simple, qui les fait

(1) Les formules moléculaires des corps volatils simples ou composés qu'on vient d'énumérer sont les suivantes :

$H^2, O^2, Az^2, Cl^2, Br^2, I^2, Ph^4, As^4, Hg, Cd;$
$H^2O, H^2S, H^2Se, HCl, HBr, HI, H^3Az, H^3P, H^3As, SO^2, SO^3, CO, CO^2, CH^4,$ } = 2 vol.
$PCl^3, AsCl^3, SbCl^3, BoCl^3, SiCl^4, C^2H^4, CCl^4, CHCl^3$, etc., etc.

rentrer dans la règle. Ne doit-il pas arriver, en effet, que, parmi tant de substances formées directement, par l'union d'éléments possédant l'un pour l'autre une affinité médiocre ou faible, attestée par un médiocre ou par un faible dégagement de chaleur, quelques-unes se décomposent ou se dissocient par suite d'une réaction inverse de celle qui leur a donné naissance, lorsqu'on réduit ces substances en vapeur? Elles se dissocieront toutes les fois que la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de leur fournir pour les réduire en vapeur sera supérieure à celle qu'ils ont dégagée en s'unissant. Il en est ainsi dans le cas des exceptions mentionnées plus haut, perchlorure de phosphore, sel ammoniac, calomel, chlorhydrate et bromhydrate d'amylène, etc. Cela a été démontré par M. Marignac, pour le chlorhydrate d'ammoniaque. D'un autre côté, j'ai montré que le bromhydrate d'amylène, qui forme 2 volumes de vapeur à partir de son point d'ébullition jusqu'à 75° au-dessus, en forme 4 lorsqu'on le chauffe assez pour le dissocier entièrement. De même la combinaison de chloral et d'eau n'est pas assez stable pour pouvoir se réduire en vapeur sans se dissocier, même à de basses températures (Naumann). Il en est ainsi certainement pour l'hydrate de bromal qui se décompose par la distillation en bromal anhydre et en eau. En ce qui concerne l'hydrate de chloral, M. Sainte-Claire Deville rappelle les expériences exactes de M. Dumas, « qui a trouvé, dit-il, cette vapeur composée de 4 volumes de chloral et de 4 volumes de vapeur d'eau sans condensation, en conformité avec la grande loi des volumes de Gay-Lussac ». De quelle loi de Gay-Lussac M. Deville veut-il parler ici? Sans doute de cette proposition, qui est abritée sous le nom illustre de Gay-Lussac, et qui consiste à dire que, lorsque deux gaz se combinent à volumes égaux, la combinaison a lieu sans condensation. Cela est vrai dans les cas du bioxyde d'azote, des gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique; cela est inexact dans d'autres cas. Ne sait-on pas que les gaz oxyde de carbone, éthylène, propylène, etc., se combinent au chlore, au brome, à volumes égaux et avec condensation à la moitié, et qu'il en est de même pour les combinaisons du gaz oléfiant avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique?

Ainsi cinq cas pour la loi et au moins neuf contre. Voilà une loi qui se tient debout! Mais je passe.

Notre éminent confrère a pris occasion d'un travail de M. Troost (1) pour diriger une attaque en règle contre la loi d'Avogadro et d'Ampère; M. Troost a publié en effet une expérience qui prouverait selon lui que la vapeur de l'hydrate de chloral n'est pas dissociée. Son idée est ingénieuse. Il a exposé dans la vapeur de chloral, soumise à une température et une pression données, un sel hydraté, l'oxalate neutre de potassium, dans des conditions telles que la tension de dissociation du sel hydraté, déterminée à l'avance, fût inférieure à la tension de la vapeur d'eau dans l'hydrate de chloral, en supposant que celui-ci fût dissocié, à l'état de vapeur. Et dans ces conditions le sel a émis, d'après M. Troost, des vapeurs d'eau, preuve évidente que l'hydrate de chloral n'est pas dissocié.

L'expérience que cite M. Troost a été faite dans l'appareil de M. Hofmann, à une température de 78°. La quantité de chloral employée a été telle que sa vapeur possédât une tension de 117 millimètres. Cette quantité de chloral est très-petite. Les appareils de M. Hofmann sont construits de telle façon, qu'à la tension 117 correspond un volume de 40 à 50 centimètres cubes environ. Or 50 centimètres cubes de vapeur d'hydrate de chloral à 78° et à $0^{m},117$ ne pèsent que 22 milligrammes et ne renferment que $2^{mg},4$ d'eau. Il a donc suffi d'introduire dans l'appareil, avec 1 centimètre cube d'oxalate neutre de potassium, 1 milligramme d'eau, sous forme d'eau hygroscopique, pour déprimer notablement la colonne de mercure; 1 milligramme de vapeur d'eau à $0^{m},117$ et 78° occupe, en effet, $10^{cc},3$.

J'ai répété ces expériences en me plaçant dans les mêmes conditions que M. Troost et en évitant, autant que possible, l'introduction de l'eau hygroscopique, et j'ai opéré non-seulement sur la vapeur de chloral, mais comparativement sur un mélange d'air et de vapeur d'eau, dans lequel la vapeur d'eau avait exactement la même tension que la vapeur d'eau dans la vapeur de chloral hydraté. J'avais donc deux mélanges, l'un de chloral anhydre et de vapeur d'eau, et l'autre d'air et de

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV, p. 489.

vapeur d'eau, soumis à la même température et à la même pression dans des appareils semblables, de telle sorte que la tension de la vapeur d'eau dans ces mélanges fût égale ou légèrement supérieure à la tension de dissociation de l'oxalate neutre de potassium. Le résultat de ces expériences comparatives est celui-ci : toutes précautions prises, la colonne mercurielle s'est déprimée d'une manière insuffisante et de la même façon dans les deux mélanges, preuve que le premier renferme, comme l'autre, de la vapeur d'eau.

L'oxalate neutre de potassium a été préalablement analysé. Les cristaux simplement séchés à l'air renfermaient 10,05 p. 100 d'eau. Exposés pendant trente-six heures dans une cloche, au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, ils ont abandonné à 100° 9,8 p. 100 d'eau. Le calcul exige 9.76 pour la formule $C^2O^4K^2+H^2O$. 100 parties du sel séché à l'air renfermaient 42,3 p. 100 de potassium; le calcul exige 42,4 p. 100. Le sel employé était donc pur. L'hydrate de chloral était en beaux cristaux fusibles de 49 à 50°. Point d'ébullition à 97° (non corrigé).

Toutefois, par les raisons qui ont été développées plus haut, les expériences entreprises dans l'appareil de M. Hofmann à la température de 78 ou 79°, et sous une pression à peine supérieure à 100 millimètres, sont délicates, en raison de la faible quantité de chloral qu'il est nécessaire d'employer. Il a donc paru préférable d'opérer à la température de 100°, où la tension de dissociation de l'oxalate de potasse hydraté est de 182 millimètres, d'après M. Troost. Cela permet d'opérer sur des quantités d'hydrate de chloral beaucoup plus considérables, la tension de la vapeur devant atteindre maintenant au moins 364 millimètres. L'oxalate de potasse cristallisé, exposé dans de la vapeur de chloral présentant cette tension, ne doit plus céder d'eau puisque la tension de la vapeur d'eau existant dans la vapeur de chloral dissociée est $\frac{364}{2} = 182^{mm}$. J'ai trouvé qu'il en est ainsi. Lorsqu'on introduit de l'oxalate de potassium cristallisé dans de la vapeur de chloral présentant une tension légèrement supérieure à 364 millimètres, la colonne mercurielle ne baisse que de quelques millimètres, l'expérience étant prolongée pendant plusieurs heures.

Les expériences ont été faites de la manière suivante : on a introduit dans un appareil de Hofmann une quantité de chloral hydraté telle, que sa vapeur présentât à 100° une tension d'environ 364 millimètres. Le tube étant chauffé à 100°, on y introduit 1 gramme d'oxalate neutre de potassium pulvérisé et renfermé dans un petit cylindre en toile de platine.

D'autre part, on a introduit dans un second tube de Hofmann un volume déterminé d'air sec, puis, dans une très-petite ampoule munie d'un bouchon de verre, une quantité d'eau telle que, sa tension à 100° fût égale à la tension de la vapeur d'eau dans la vapeur de chloral de l'autre tube. Dans ce mélange d'air et de vapeur à 100°, on a introduit 1 gramme d'oxalate de potassium cristallisé.

Enfin, dans une troisième expérience, on a introduit dans le tube de Hofmann un volume d'air sec tel, qu'il présentât à 100° une tension sensiblement égale à la tension de la vapeur de chloral dans le premier tube, et l'on y a introduit ensuite, comme précédemment, 1 gramme environ du même oxalate neutre de potassium.

Une seconde série d'expériences a été faite dans les mêmes conditions. Voici les résultats :

	1re série.	2e série.
I. Chloral employé.	0^{gr},1578	0^{gr},1197
Pression.	0^{m},752	0^{m},7585
Hauteur du mercure à 100° (observée). . . .	0^{m},390	0^{m},394
— — (corrigée). . . .	0^{m},3845	0^{m},388
Tension de la vapeur de chloral.	0^{m},3675	0^{m},3705
Hauteur observée après l'introduction de l'oxalate :		
au bout de 15 minutes.	0^{m},385	0^{m},389
— 1 heure.	0^{m},385	»
— 1^{h}30^{m}.	0^{m},384	»
— 2 heures.	»	0^{m},389
— 2^{h}30^{m}	0^{m},384	»
Dépression.	0^{m},006	0^{m},005
II. Air sec à 12° et 752 millimètres.	20^{cc},0	»
— 15 758 —	»	16^{cc},8
Eau.	0^{gr},0154	0^{gr},0131
Hauteur observée à 100°.	0^{m},385	0^{m},394

Hauteur observée après l'introduction de l'oxalate :		
au bout de 15 minutes.	0m,382	0m,389
— 1 heure.	0m,382	0m,389
Dépression.	0m,003	0m,005
III. Air sec à 15° et à 751 millimètres.	40cc,0	»
— 15 758 —	»	34cc,0
Hauteur observée à 100°.	0m,385	0m,404
Hauteur observée après l'introduction de l'oxalate :		
au bout de 1 heure.	0m,326	»
— 2 heures.	»	0m,335
— 2h30m.	0m,305	»
Dépression après 2 heures.	»	0m,069
» 2h30m. . .	0m,080	»

Ainsi, dans le cas de l'air sec, la dépression a été en deux heures et demie de 80 millimètres, alors qu'elle n'a atteint dans la vapeur de chloral que 5 ou 6 millimètres au bout de trois heures, après s'être maintenue stationnaire pendant deux heures, et il faut noter que cette dépression, qui a été la même, à peu de chose près, dans le mélange d'air et de vapeur d'eau, est due, en partie, au volume occupé par le cylindre de platine et à une trace d'air qu'il est impossible de ne pas introduire en même temps que l'oxalate.

Je termine en mentionnant une cause d'erreur qui n'a pas exercé, je pense, une influence sensible dans les expériences précédemment décrites, mais dont néanmoins il est utile de tenir compte. L'oxalate de potassium n'est pas sans action sur le chloral. Il le dédouble en chloroforme et formiate en se transformant lui-même en oxalate acide, lequel est anhydre. Il suffit de chauffer pendant quelques instants une solution d'hydrate de chloral avec une solution d'oxalate neutre de potassium, pour voir se prononcer une forte réaction acide. Il est facile de constater la formation du sel d'oseille, du chloroforme et de l'acide formique, si l'on opère sur des quantités convenables. Mais je ne pense pas que cette réaction (1) ait pu

(1) Elle est exprimée par l'expression suivante :

$$C^2O^4K^2 + H^2O + C^2HCl^3O = C^2O^4KH + CHO^2K + CHCl^3.$$

On voit que, l'eau de cristallisation de l'oxalate de potassium entrant en

se produire, d'une manière sensible au moins, dans les expériences précédentes. En tout cas, il ressort clairement de la comparaison de ces expériences que l'oxalate perd son eau, dans les conditions indiquées, lorsqu'on le chauffe dans l'air sec sous une certaine pression et qu'il ne la perd pas, lorsqu'on le chaufle sous la même pression, soit dans la vapeur de chloral, soit dans un mélange d'air et de vapeur d'eau. On doit en conclure que la vapeur de chloral hydraté n'agit pas comme l'air sec, mais bien comme un mélange de chloral anhydre et de vapeur d'eau.

Note sur le dosage des sucres, au moyen des liqueurs titrées; par M. Eug. PERROT.

Pour remédier aux difficultés que présente l'emploi des liqueurs Trommer, Fehling-Barreswil et Violette, j'ai fait un grand nombre d'essais, qui m'ont conduit à adopter la méthode déjà employée par M. Buignet pour l'essai de l'acide cyanhydrique, et appropriée par moi, sauf quelques modifications. La voici telle que je l'emploie depuis quelque temps avec succès :

« On prépare une solution normale de cuivre, en dissolvant 39gr,275 de sulfate de cuivre bien pur et desséché entre plusieurs feuilles de papier à filtrer; on ajoute à cette solution assez d'eau distillée pour faire 1,000 centimètres cubes. Chaque centimètre cube de cette liqueur contient 0,01 de cuivre.

« D'autre part, on dissout environ 25 grammes de cyanure de potassium pur pour 1 litre d'eau distillée. On prend 10 centimètres cubes de cette solution, que l'on place dans un ballon, et l'on y ajoute à peu près 20 centimètres cubes d'ammoniaque. On entretient ce liquide à une température de 60 à 70°. On verse alors goutte à goutte la solution cuivrique, au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, jusqu'à ce qu'il se manifeste la teinte bleue caractéristique des sels de

---

réaction, le chloral en vapeur serait remplacé par un égal volume de chloroforme, et le volume du mélange de vapeurs n'éprouverait aucun changement par le fait de cette réaction.

cuivre dans l'ammoniaque. On lit sur la burette le volume employé, ce qui indique la quantité de cuivre qui a été nécessaire à produire la réaction.

« Pour procéder à l'essai du sucre, on met la solution du sucre (*dont l'inversion est faite préalablement, si l'on a en vue d'essayer du sucre cristallisable*) en contact d'un excès de liqueur de Fehling; on fait la réduction au bain-marie. On filtre le tout, afin de recueillir le précipité d'oxydule, qui, après avoir été bien lavé à l'eau chaude, est dissous dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau et auquel on ajoute quelques parcelles de chlorate de potasse. Cette dissolution se fait sur le filtre, que l'on a soin de bien laver à l'eau distillée acidulée.

« La liqueur filtrée, à laquelle on a réuni les eaux de lavage, est additionnée d'assez d'eau pour faire un volume déterminé, 100 ou 150 centimètres cubes, par exemple. Cette liqueur est ensuite versée, au moyen de la burette, dans 10 centimètres cubes de cyanure mélangés avec 20 centimètres cubes d'ammoniaque, comme ci-dessus; on arrête aussitôt que la coloration bleue apparaît : la lecture indique la quantité de cuivre employée. Or, on sait, par le premier essai, combien 10 centimètres cubes de cyanure exigent de cuivre. On ramène cette quantité au volume total de la solution provenant de l'oxyde, pour avoir son titre.

« Comme ce cuivre provient de la réduction opérée par le sucre, rien n'est plus facile que de savoir combien de sucre existait dans la solution soumise à l'expérience, en partant de la connaissance que 5,000 de sucre cristallisable, ou bien 5,263 de glucose, égalent 9,298 de cuivre.

Tel est le mode opératoire de ce procédé, qui se recommande par la plus scrupuleuse exactitude : il n'exige pas plus de temps, et évite les tâtonnements causés par la méthode ancienne, dans laquelle il faut saisir une décoloration au sein d'un liquide souvent coloré lui-même.

Sur la préparation des azotites alcalins; par M. A. ÉTARD.

Indépendamment de la méthode théorique qui consiste dans la calcination pure et simple des azotates, méthode qui, pratiquement, n'est pas avantageuse, on connaît deux moyens de préparer les azotites alcalins : 1° par l'action directe des vapeurs nitreuses sur l'alcali; 2° par la décomposition de l'azotite de plomb au moyen du carbonate de sodium.

Ayant eu l'occasion de préparer une certaine quantité de ces sels, il m'a paru plus convenable d'opérer directement la réduction de l'azotate alcalin au moyen des sulfites de potassium ou de sodium.

Molécules égales des deux sels desséchés préalablement sont mises dans un creuset et fondues au rouge. Dans ces conditions, le sulfite s'oxyde aux dépens de l'azotate et se transforme en sulfate $AzO^3K + SO^3K^2 = SO^4K^2 + AzO^2K$. Après refroidissement, la masse se pulvérise facilement et cède à l'alcool de l'azotite pur. Les azotites alcalins sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool; aussi suffit-il d'employer une faible quantité de ce dernier pour obtenir la séparation complète d'avec le sulfate formé. On peut, par cette méthode, produire rapidement de grandes quantités de sels purs, et, si l'on venait à opérer sur une grande échelle, la séparation de l'azotite d'avec les sulfates pourrait se faire par différence de solubilité dans l'eau.

Action des sulfocyanates alcalins sur les chlorhydrates des alcalis de la série grasse; par M. PH. DE CLERMONT.

On a fait voir précédemment que les chlorhydrates des différents alcaloïdes de la série aromatique, en faisant la double décomposition avec le sulfocyanate d'ammonium ou de potassium en présence de l'eau à 100°, donnent naissance à des sulfo-urées. Il y a là un passage du sulfocyanate à son isomère la sulfo-urée correspondante. On a essayé de réaliser la même

transformation avec les alcalis de la série grasse. A cet effet, on a fait bouillir du chlorhydrate d'éthylamine avec du sulfocyanate de potassium en solution aqueuse, on a évaporé à siccité, chauffé à 100° pendant quelque temps, et l'on a repris par l'eau. En opérant ainsi, on a obtenu du chlorure de potassium et du sulfocyanate d'éthylamine cristaillisé, très-déliquescent et donnant la coloration pourpre avec le sesquichlorure de fer; mais jamais on n'a réussi à transformer ce sulfocyanate en son isomère d'éthylsulfo-urée. En chauffant à 150° en tube scellé, on n'a pas obtenu de résultat plus favorable. Avec l'amylamine, on n'obtient également que le sulfocyanate correspondant; en portant même la température à 150° en vase clos, on ne peut transformer le sulfocyanate en sulfo-urée. Il semble donc que cette transformation si simple dans la série aromatique soit impossible dans la série grasse.

On sait que l'acide sulfocyanique, ajouté à l'aniline, ne donne que du sulfocyanate de phénylamine et point de sulfo-urée. Même en chauffant à 190° en tube scellé une solution aqueuse de sulfocyanate d'aniline, il n'y a pas de transformation moléculaire. La présence du chlorure d'ammonium n'a aucune action, ainsi qu'on l'a constaté en chauffant à 180° et à de plus basses températures un pareil mélange; il est donc bien certain que ce n'est pas la présence du chlorure d'ammonium ou du chlorure de potassium qui détermine la transformation du sulfocyanate en sulfo-urée, mais que c'est la double décomposition entre le sulfocyanate et le chlorhydrate d'aniline qui détermine le changement moléculaire donnant naissance à la sulfo-urée.

Action de l'oxygène électrolytique sur le glycol;
par M. Ad. Renard.

Le mode opératoire que j'ai suivi pour l'électrolysation du glycol est le même que celui que j'ai déjà indiqué pour l'électrolysation de la glycérine.

10 grammes de glycol additionnés de 100 centimètres cubes

d'eau acidulée au vingtième d'acide sulfurique, ont été soumis à l'action d'un courant produit par quatre éléments Bunsen.

Au pôle négatif, se dégage de l'hydrogène; au pôle positif, un mélange gazeux renfermant 5,00 p. 100 d'acide carbonique, 57,15 p. 100 d'oxyde de carbone et 37,85 p. 100 d'oxygène.

On laisse marcher l'expérience pendant trente-six heures; puis, après avoir réuni ainsi une quantité suffisante de glycol oxydé, on sature le tout par du carbonate de chaux, on passe à travers un linge, et l'on filtre.

La liqueur filtrée, soumise à la distillation, donne une solution d'aldéhyde glycérique, facile à reconnaître à son odeur, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'un miroir métallique, identique en un mot à celle qu'on obtient dans les mêmes conditions avec la glycérine. Cette solution, en effet, soumise à l'évaporation spontanée sous une cloche en présence d'acide sulfurique, donne un dépôt blanc amorphe d'aldéhyde $C^3H^6O^3$. Évaporée avec de l'ammoniaque, elle fournit des cristaux du composé $C^3H^6Az^2$. Traitée à chaud par l'hydrogène sulfuré, elle se prend en gelée d'aldéhyde glycérique sulfurée.

Il est, je crois, actuellement, assez difficile de se rendre compte de la formation de l'aldéhyde glycérique dans l'oxydation du glycol; aussi je me contente de signaler le fait, sans chercher à en donner aucune explication.

Le résidu de la distillation du glycol oxydé, étant évaporé au bain-marie, fournit un produit sirupeux, qui, traité par l'alcool, donne un dépôt de cristaux formés d'un mélange de formiate et de glycolate de chaux. Ces cristaux, en effet, après avoir été lavés à l'alcool, sont dissous dans l'eau et décomposés par de l'acide oxalique. Une portion de la liqueur filtrée étant soumise à la distillation donne une liqueur acide, ne renfermant que de l'acide formique. Bouillie, en effet, quelques instants avec du nitrate d'argent, après neutralisation exacte par la potasse, elle donne une abondante réduction d'argent métallique, avec dégagement d'acide carbonique, mais sans dépôt, après le refroidissement et la concentration de la liqueur, de cristaux d'acétate d'argent.

Une autre portion de la liqueur primitive, soumise à l'évaporation spontanée sous une cloche, en présence de fragments de potasse, pour la débarrasser de l'acide formique qu'elle renferme, donne un dépôt sirupeux, qui, repris par l'eau, saturé par du carbonate de chaux et filtré, donne, après évaporation, des cristaux mamelonnés de glycolate de chaux, renfermant, après leur dessiccation à 110°, 21,2 p. 100 de calcium [le glycolate de chaux $(C^2H^3O^3)^2Ca$ exige 21,05 de calcium p. 100].

La liqueur alcoolique, provenant de la précipitation des sels de chaux, étant distillée, pour séparer l'alcool, puis évaporée, donne un dépôt sirupeux, formé de glycol qui a échappé à la réaction et d'un glucose présentant des caractères identiques à ceux du glucose obtenu dans les mêmes conditions avec la glycérine.

On le sépare aisément du glycol avec lequel il est mélangé, en le précipitant par l'acétate de plomb ammoniacal ou par l'eau de baryte et l'alcool. Ce glucose, comme celui qu'on obtient avec la glycérine, ne paraît pas susceptible de fermentation.

Dans aucun cas, dans l'oxydation du glycol par l'oxygène électrolytique, je n'ai pu constater la formation d'acide oxalique ni de glyoxal.

Formation des quinones au moyen de l'acide chlorochromique; par M. Étard.

L'auteur a poursuivi ses recherches sur l'action réciproque de l'acide chlorochromique et des matières organiques. Il a obtenu de la quinone en faisant réagir dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et bien assujetti dans un bain-marie, une partie d'acide chlorochromique sur 3 parties de benzine. La réaction est terminée quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. L'eau sépare du mélange devenu noir une huile jaune qui est de la benzine en excès, tenant en dissolution de la quinone facile à enlever directement à l'état d'hydroquinone, en agitant avec de l'acide sulfureux.

La nitrobenzine placée dans les mêmes conditions, mais à 150—160°, fournit de la nitroquinone $C^6H^3(AzO^2)O^2$ en quantités assez notables pour constituer un bon moyen de préparation. La nitroquinone cristallise en écailles jaunâtres, brillantes. Elle est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'eau bouillante et la potasse bouillante. Le point de fusion est situé à 232°.

L'acide chlorochromique exerce une action violente sur le phénol ; on arrive cependant à faire réagir aisément ces deux corps en solution sulfocarboniqué à 20 p. 100, en refroidissant et agitant le ballon dans lequel on opère. Lorsque la réaction est terminée, on verse le produit dans de l'eau qui sépare le sulfure de carbone. Les sels de chaux fournissent un corps blanchâtre, incristallisable, $C^{12}H^{10}O^3$ qui représenterait l'éther de l'hydroquinone.

L'acide chlorochromique transforme le chloroforme en chlorure de carbonyle $COCl^2$, et l'acétate d'éthyle en acide acétique et en aldéhyde.

Sur la loi des volumes de Gay-Lussac ; par M. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE.

Dans la séance du 7 mai dernier, M. Wurtz a publié une note intitulée : *Sur la loi d'Avogadro et d'Ampère*, qui est une réponse à quelques observations que j'avais ajoutées à un mémoire de M. Troost sur l'hydrate de chloral. (Voir page 36.)

Je suis très-heureux que mon savant confrère ait posé devant l'Académie une question que je ne croyais plus litigieuse, mais à laquelle son talent et son autorité donnent une importance nouvelle. Je la discuterai donc, en portant le débat sur un terrain où peuvent se rencontrer, sans se froisser et en s'éclairant mutuellement des hommes de travail et des amis de la science.

Il est certain que je comprends tout autrement que mon éminent confrère ce que nous appelons la loi des volumes de Gay-Lussac ; et je dois commencer par exposer les idées que je me suis faites, d'après nos maîtres, sur ce chapitre important de la chimie générale.

La notion de l'équivalence, tellequ'elle a été introduite dans la science par Wenzel, telle qu'elle a été développée par Berzélius dans son admirable *Traité des proportions chimiques*, a conduit, par l'analyse des sels, à la loi qui régit les poids de la matière quand elle entre en combinaison.

La loi de Gay-Lussac nous donne la relation qui existe entre les poids équivalents et les volumes à l'état gazeux des matières qui se combinent.

En effet, si l'on veut transformer 39 grammes de potassium en protoxyde, il faut employer 5[lit],6 d'oxygène.

Si l'on transforme 39 grammes de potassium en chlorure, le métal absorbe 11[lit],2 de chlore.

Il faut, pour obtenir le même résultat avec l'acide chlorhydrique, mettre en contact, avec 39 grammes du métal, 22[lit],4 d'acide et 44[lit],8 de chlorhydrate d'ammoniaque en vapeur, tous les volumes étant supposés pris à zéro et a 760 millimètres de pression.

Ces quantités : 5[lit],6 d'oxygène, 11[lit],2 de chlore, 22[lit],4 d'acide chlorhydrique et 44[lit],8 de chlorhydrate d'ammoniaque en vapeur, s'équivalent devant la même quantitéde potassium ; et, comme les volumes sont entre eux comme les nombres 1, 2, 4, 8, on dit, en prenant pour unité 5, 6, que l'équivalent en volume de l'oxygène est 1, celui du chlore 2, celui de l'acide chlorhydique 4, et celui du sel ammoniac 8.

Tous ces faits et tous ceux que Gay-Lussac a accumulés en grand nombre ont conduit l'illustre chimiste à la loi qui porte son nom, qui est sa propriété exclusive, et qu'il a énoncée dans des termes de la plus grande simplicité et de la plus parfaite exactitude.

L'énoncé donné par M. Wurtz : « des volumes égaux des gaz ou des vapeurs renferment un même nombre de molécules », et qu'il appelle la loi d'Avogadro, est une simple hypothèse qui n'a aucun sens, en dehors de la loi de Gay-Lussac. Car, étant donné cet énoncé, on n'en pourrait déduire la loi des volumes sans pétition de principes, pas plus que la loi des proportions multiples ne peut être déduite de l'hypothèse de l'atome.

Maintenant, il me reste a faire voir comment les découvertes modernes permettent d'aborder les questions soulevées et de les

traiter rigoureusement en partant de faits bien constatés et en s'appuyant sur des analogies bien établies.

Il résulte de ce que je viens d'exposer que les équivalents des corps simples ou composés peuvent représenter 1, 2, 4 et 8 volumes de vapeur. Il n'y a aucune divergence d'opinion pour ce qui concerne les matières représentant 2 ou 4 volumes, et je remets à une prochaine communication la discussion relative aux 8 volumes de vapeur. Je ne parlerai aujourd'hui que des corps simples, tels que l'oxygène, le soufre, le phosphore et l'arsenic.

Les partisans des théories atomistiques croient nécessaire d'amener le soufre et l'oxygène à représenter 2 volumes de vapeur. Ils y parviennent aisément en doublant les équivalents de ces corps, en faisant O = 16 au lieu de 8, en faisant S = 32 au lieu de 16. Ces dédoublements n'ont qu'un inconvénient, mais il est grave. Le changement de notation qui en résulte apporte, en outre de contradictions, une grande complication dans les formules de la chimie minérale, sans simplifier d'une manière utile et sérieuse les formules de la chimie organique. Il est regrettable, en outre, qu'il ait été introduit pour le maintien d'une hypothèse dont on verra plus tard l'inutilité.

L'analogie du phosphore et de l'arsenic avec l'azote dans les composés d'un certain ordre a été récemment établie par les belles découvertes de MM. Bunsen, Paul Thénard, Hofmann et d'autres chimistes leurs devanciers ; et, cependant, l'expérience n'assigne à ces corps que 1 volume de vapeur, comme à l'oxygène et au soufre, tandis que l'azote en représente 2. On a vainement espéré que leur densité de vapeur prise à des températures très-élevées ferait disparaître cette prétendue anomalie ; les expériences que nous avons faites, M. Troost et moi, à des températures de 1,040, et de 1,400°, prouvent que ces densités restent invariables et correspondent toujours à 1 volume.

Cela dit, voyons comment, sans hypothèse, mais par des comparaisons fondées et des faits bien observés, on peut rendre compte de ces contradictions apparentes.

En faisant agir, par le procédé de M. Houzeau, l'acide sulfurique concentré sur du bioxyde de baryum, on obtient, en

proportions croissantes avec l'abaissement de la température, de l'ozone dont la densité, d'après les belles recherches de M. Soret, est égale à une fois et demie la densité de l'oxygène ordinaire. Si l'on en concluait, ce que l'on a déjà fait, que l'oxygène est à l'état d'ozone dans le bioxyde de baryum, l'équivalent en volume serait représenté par $\frac{2}{3}$ ou $\frac{4}{3}$.

De même, si l'on décomposait à une température voisine de 500° un composé sulfuré, perdant dans cette circonstance de la vapeur de soufre, cette vapeur aurait une densité égale à trois fois la densité de la vapeur de soufre prise à 860°. On en conclurait que l'équivalent du soufre en volume est égale à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{2}{3}$, comme on l'a admis pendant longtemps, sans manquer à la logique et sans contredire la loi de Gay-Lussac.

Enfin, dans ces dernières années, Schönbein, mon frère et Schrötter ont démontré que l'oxygène, le soufre et le phosphore, sans cesser de pouvoir donner de l'acide sulfureux et de l'acide phosphorique ordinaires, peuvent changer d'état et acquérir des propriétés chimiques et physiques nouvelles. Ils ont ainsi découvert l'ozone, le soufre insoluble et le phosphore rouge. MM. Favre, Silbermann et Berthelot ont démontré que le soufre et le phosphore, sous leurs états divers. différaient essentiellement par la chaleur de constitution, dont les quantités diverses peuvent se mesurer au moment où on les fait entrer en combinaison. L'ozone, d'après les récents travaux de M. Berthelot, est un corps explosif ou exothermique, c'est-à-dire qu'en acquérant les propriétés de l'oxygène ordinaire il dégage de la chaleur et perd en même temps son activité chimique et une partie de sa densité ; et l'ozone se détruisant d'une manière continue par l'action d'une température croissante, son coefficient de dilatation diminue régulièrement avec la température. Ce caractère, beaucoup plus commun qu'on ne le croit, rapproche l'ozone de la vapeur de sélénium et du soufre, dont la densité en même temps que le coefficient de dilatation décroît, à partir de 6,6 jusqu'à 2,2, en passant de 500° environ à 860°, comme M. Troost et moi nous l'avons démontré.

Or l'acte de la combinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur latente perdue par les éléments eux-mêmes ou d'une absorption de chaleur acquise par les mêmes éléments, de sorte

que la nature de ceux-ci change nécessairement par suite de la combinaison ; de même que l'oxygène, le soufre et le phosphore changent de nature, lorsqu'ils gagnent ou perdent de la chaleur de constitution.

Aussi peut-on dire qu'il n'y a ni oxygène, ni soufre, ni phosphore, ni arsenic, au moins comme nous les connaissons, dans l'acide sulfureux, l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arsénié, et peut-on faire toutes les hypothèses que l'on voudra sur leurs densités dans la combinaison, sans avoir recours à l'hypothèse des atomes et des molecules.

Mais, quand on compare des densités de vapeur réelles à des équivalents, on trouve des corps simples dont les densités de vapeur varient avec leur état thermique ou isomérique ; cette variation se produisant en nombres simples, ne porte aucune atteinte à la loi des volumes, telle que Gay-Lussac l'a énoncée, tandis qu'elle compromet les hypothèses d'Avogadro.

En résumé, les découvertes récentes n'ont rien enlevé à la loi de Gay-Lussac : les hypothèses anciennes ou modernes n'y ont rien ajouté.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Potion cyanique (Dr Lelu et Lugan).

Cyanure double de potassium et de zinc.	0,07	centigrammes.
Eau distillée.	100,00	—
Sirop de sucre.	30,00	—
Alcoolé d'essence de menthe.	n° 5 gtt.	

A prendre par grandes cuillerées en 24 heures.

Cette potion est destinée à remplacer dans le traitement du rhumatisme articulaire aigu diverses préparations cyaniques moins stables que le cyanure double.

(*Bulletin de thérapeutique.*)

Teinture de phosphore (Dr EMERSEN, de New-York).

Phosphore.	6 centigrammes.
Alcool absolu.	10 grammes.
Glycérine.	24 —
Alcool à 90°.	4 —
Essence de menthe.	2 —

On fait dissoudre le phosphore dans l'alcool absolu et la glycérine et l'on aromatise avec l'alcoolé d'essence de menthe. La solution est complète et le liquide reste parfaitement limpide.

Cette préparation est employée, à la dose de 2 grammes toutes les trois ou quatre heures, dans le traitement des névralgies.

(*Transactions of the American nevrological Association.*)

Formule contre le carreau ou Tabes mesenterica (Dr LUBERT).

Teinture de rhubarbe.	30 grammes.
Acétate de potasse liquide (Codex). .	8 —
Vin stiblé (Codex).	4 —

Mélangez.

On administre cette mixture a l'enfant malade, par gouttes dans une cuillerée à café d'eau sucrée, trois fois par jour : le matin, à midi et le soir. Le nombre des gouttes, à chaque dose, doit être proportionné à l'âge du sujet, 10 gouttes au minimum, 20 gouttes au maximum. — Pas de traitement accessoire.

Il n'y a pas d'autres contre-indications qu'un état fébrile très-prononcé ou une diarrhée considérable.

(*Gazette médicale de Strasbourg.*)

Topique contre les brûlures.

Rice indique la formule suivante qui, d'après lui, remplace avec de notables avantages le *liniment oléo-calcaire, le collodion, la mixture de Buck,* etc. : voici comment il prescrit de préparer ce topique.

On ramollit dans un litre d'eau froide 440 grammes de colle forte claire, brisée en menus morceaux ; on achève ensuite la

dissolution au bain-marie; on ajoute 60 grammes de glycérine et 22 grammes d'acide phénique; puis on continue d'évaporer jusqu'à ce que la surface du liquide se recouvre d'une pellicule brillante. Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse élastique qu'il faut liquéfier par la chaleur lorsqu'on veut s'en servir. On l'applique au moyen d'un large pinceau et en moins de deux minutes, on obtient une couche brillante, flexible et presque transparente. (*Lyon médical.*)

Observations sur les tænifuges.

Il résulte des expériences faites à la clinique du professeur Mosler à Greifwald, que le moyen le plus sûr d'expulser le tœnia consiste à soutenir l'action dynamique du tœnifuge par l'action mécanique due à l'introduction d'une quantité relativement grande de liquide dans l'intestin. Ainsi Mosler s'est assuré qu'une injection de 1 litre et demi d'eau tiède dans le rectum, faite suivant la méthode de Hégar, peut entraîner dans la totalité le tœnia assoupi par le médicament, et descendu dans le colon. Tout le monde sait, en effet, qu'un tœnia en état de mort apparente reprend très-rapidement vie dans un mélange d'eau chaude et de lait; et Mosler se croit autorisé à en conclure que ce ver, expulsé de l intestin à la suite du tœnifuge, n'est pas mort, mais simplement assoupi.

Mosler, qui prescrit de préférence l'extrait alcoolique de racine de grenadier, préparé à Batavia, avec la racine fraîche, se sert de la formule suivante :

Ext. gran. spirit. Batav.	7,50
Pulv. rod. alth.	1,00
Ext. gent.	2,50
F. S. A. Pil., n° 30.	0,00

à prendre en 3 prises d'heure en heure, c'est-à-dire, 10 pilules à chaque prise.

La veille de l'administration du médicament, il ordonne une dose d'huile de ricin, et un régime composé exclusivement de hareng, concombres et bouillon salé; le jour même et immédiatement avant, une injection d'eau tiède selon la méthode de

Hegar ; enfin, deux heures après, une nouvelle dose d'huile de ricin et une nouvelle injection d'eau tiède.

La dose d'extrait de racine de grenadier donnée par Mosler est, d'après sa propre expression. « la plus forte qui puisse être administrée, les malades, sous l'influence de cette dose, étant fortement assoupis » ; toutefois, dans aucun cas, des symptômes graves n'ont été observés.

Depuis le mois d'avril dernier, 12 malades (11 atteints de tœnia mediocanellata, 1 de tœnia folium) ont subi ce traitement avec un plein succès.

Bien que Mosler lui-même considère la dose de 7^{gr},50 d'extrait comme réellement forte, nous devons ajouter que, pour un cas où la médication ne réussit pas du premier coup, la même dose fut répétée le lendemain sans inconvénient.

Le professeur de Greifswald fait observer que chez tous ses malades la présence du tœnia devait être attribuée à l'usage de viande de bœuf fraîche ou saignante

(*Archives médicales belges.*)

Glycérolé de sous-acétate de plomb (Dr R. Spuirre).

La formule suivante a éte employée avec des succès presque constants dans le traitement des eczémas chroniques les plus invétérés et ayant résisté à toutes les médications usitées :

Sous-acétate de plomb liquide......	50	grammes.
Litharge..................	35	—
Glycérine.................	200	—

Laisser en repos pendant une demi-heure dans un bain de glycérine bouillant ; filtrer dans une atmosphère chaude. Il se forme un liquide très-clair que l'on étend dans huit parties de glycérine. Avant chaque application, laver la peau avec une éponge fine imbibée d'eau de savon. Faire deux applications chaque jour. Ce traitement réussit surtout à la période humide de l'eczéma. (*Med. Tim. and Gaz.*)

J. R.

Nouvel appareil à extraction par déplacement continu; par M. Schmitt.

Ce nouvel appareil n'est qu'une application et un perfectionnement de celui que M. Schlœsing a si heureusement imaginé pour l'extraction et le dosage de la nicotine dans les tabacs de diverses origines.

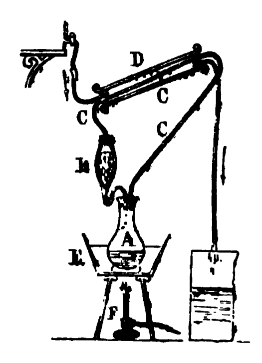
L'appareil tel que l'a construit cet habile chimiste est très-fragile; de plus, lorsque l'on opère avec un seul modèle, il nécessite l'emploi de cuvettes spéciales où le refroidissement se fait avec une certaine difficulté. Dans notre extracteur, nous remplaçons le serpentin de M. Schlœsing par un tube en étain fin, tube qui se trouve dans le commerce et est employé journellement pour la construction des sonnettes à air. Nous coudons le tube de façon à l'engager dans un réfrigérant de Liebig où circule continuellement un filet d'eau froide.

L'appareil se trouve alors disposé de la façon indiquée par la figure ci-jointe.

Il est facile de comprendre que l'on ne pourra faire d'extraction qu'avec des liquides sans action chimique sur l'étain et d'une facile vaporisation, comme cela arrive d'ailleurs dans la majeure partie des cas en pharmacie, et nous ne voulons que citer l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, etc.....

S'agit-il, par exemple, de déterminer la valeur d'un rhizôme de jalap? On introduit dans l'allonge B 30 grammes de jalap sec et pulvérisé un peu grossièrement, dans le ballon A que l'on a taré au préalable, on met 200 grammes d'alcool à 95° C. L'appareil est ajusté, et l'on distille au bain-marie. Il se produit un courant continu d'alcool, alcool arrivant à l'état de vapeur dans le réfrigérant D, s'y condensant et venant tomber dans l'allonge sur la poudre de jalap. La teinture de jalap se fait par ce déplacement continu et vient couler dans le ballon A. On continue jusqu'à épuisement complet, qu'il est facile de constater par la non-coloration de l'alcool qui tombe dans le ballon, et mieux encore en en laissant évaporer une goutte sur

un verre de montre. On cesse alors le feu, on enlève l'allonge, on la remplace par un tube plein et l'on recommence la distillation; on s'arrête lorsqu'il n'y a plus d'alcool dans le ballon A; l'appareil se trouve ainsi transformé en un simple appareil distillatoire.



A Ballon de 400 centimètres cubes environ de capacité.
B Allonge terminée en siphon de 100 centimètres cubes de capacité.
C C Tube en étain fin.
D Réfrigérant de Liebig.
E Bain-marie ou bain d'huile.
F Bec Bunsen.

Le ballon est enfin porté sur la balance, et la différence de poids donne la quantité de résine dissoute dans l'alcool.

Le même appareil avec le mode d'opération peut s'appliquer à l'épuisement du mélange quino-calcaire par l'éther, lorsqu'il s'agit de doser la quinine d'un quinquina. Il peut être employé en outre dans une foule de cas semblables; la manipulation en est facile, les pertes de véhicule sont très-faibles.

L'extracteur de M. Schlœsing, ainsi perfectionné, pourra rendre de nombreux services dans le laboratoire du pharmacien, nous en sommes convaincu, et nous n'hésitons pas à le recommander à nos confrères (1).

(1) Nous devons cette figure à l'obligeance de M. F. Wurtz.

Dosage du beurre. — Modifications à apporter au procédé de M. E. Marchand; par M. C. MÉHU.

La méthode de dosage du beurre dans le lait, telle qu'elle a été décrite par M. Marchand (1), de Fécamp, rend de grands services quand elle est appliquée à du lait frais; mais loin des lieux de production et en été surtout les résultats qu'elle donne ne sauraient être considérés comme toujours exacts. C'est ainsi que l'obligation de maintenir la caséine en dissolution par une ou deux gouttes de soude caustique conduit à n'obtenir parfois aucune trace de beurre libre, tandis que le même lait essayé sans addition de cet alcali donne une proportion de beurre suffisante pour éloigner tout soupçon de fraude.

En été, quand le lait subit au plus haut degré les influences atmosphériques et l'action des ferments divers, l'addition de la soude empêche souvent toute séparation du beurre, probablement parce qu'un commencement de saponification spontanée de la matière grasse neutre la dispose à se transformer, en partie tout au moins, en un savon de soude; celui-ci agit comme un agent émulsif, en même temps qu'il s'oppose à la séparation de la matière grasse non encore saponifiée.

Bien des fois il m'est arrivé, opérant sur un même lait du commerce de Paris, d'obtenir des résultats très-différents les uns des autres (tout en suivant à la lettre les prescriptions de M. Marchand) alors que je faisais trois dosages à douze heures d'intervalle. Plusieurs de mes collègues des hôpitaux ont également constaté que le lait essayé avec l'addition de soude caustique ne donne parfois aucune trace de beurre libre, tandis que sans cet alcali il s'en sépare une notable quantité.

L'absence de la soude caustique a un inconvénient assez grave, la coagulation de la caséine en une masse épaisse qui se divise mal et crée un obstacle parfois insurmontable à la montée du beurre. Aussi n'est-ce souvent qu'en multipliant les essais et en variant à chacun d'eux la proportion de l'alcali

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1854, t. XXVI, p. 344.

caustique que l'on arrive, dans ces cas anormaux, à obtenir le dosage approximatif du beurre du lait. La présence du lait bouilli et l'addition très-fréquente du carbonate de soude au lait du commerce de Paris sont des obstacles évidents au parfait fonctionnement du procédé de M. Marchand.

C'est pour parer à ces inconvénients divers que je propose d'apporter au procédé de M. Marchand les modifications suivantes :

Je me sers du même tube gradué que M. Marchand, d'éther sec et d'alcool à 90° ; ce dernier liquide est *saturé à froid d'acide borique cristallisé.* Je supprime toute addition de soude caustique. Le mode opératoire est celui que conseille M. Marchand. Le lait, rendu homogène par une agitation modérée, est versé jusqu'au trait L; j'ajoute de l'éther jusqu'au trait E, je mélange les deux liquides, puis je verse de l'alcool saturé d'acide borique jusqu'au trait A. Par une vigoureuse agitation, la caséine se sépare en flocons d'une grande ténuité qui se déposent assez rapidement au fond du tube sans faire sensiblement obstacle à la séparation du beurre. Le tube est fermé par un bon bouchon de liége et maintenu dans une éprouvette contenant de l'eau à 36° C. Le beurre se sépare nettement; on en calcule la quantité comme à l'ordinaire.

Les avantages de cette modification sont ceux-ci : la séparation du beurre s'effectue dans un milieu d'une acidité à peu près constante; aussi n'a-t-on pas à redouter les fâcheux effets de la saponification partielle de la matière grasse. L'extrême division de la caséine, je dirais même son peu d'abondance, ne gêne pas la montée du beurre. Dans les cas où le procédé de M. Marchand, régulièrement pratiqué, ne me donnait qu'un rendement de beurre presque nul et évidemment faux, j'ai obtenu par l'alcool chargé d'acide borique un rendement qui s'accordait assez bien avec celui que le traitement du lait desséché par l'éther avait indiqué, pour que, dans la pratique courante, on puisse compter sur un

bon résultat de l'emploi de l'alcool saturé d'acide borique. Je n'entends pas dire par là que la méthode soit d'une exactitude absolument rigoureuse.

Recherches pour servir à l'histoire chimique de la racine de gentiane. — Présence d'un tannin (1); par M. Léon SOUBEIRAN.

En février 1876, dans une note lue devant le Collége de Massachusetts (2), M. Patch est venu affirmer la présence du tannin dans la racine de gentiane. L'opinion contraire a été soutenue par M. John Maisch qui, dans une communication adressée au *Meeting pharmaceutique* (3), a vivement combattu l'assertion de M. Patch, niant d'une façon absolue la présence du tannin dans ce végétal et prétendant que l'affirmation de son adversaire paraissait être principalement basée sur l'incompatibilité de la teinture de perchlorure de fer et de la teinture composée de gentiane. M. Maisch affirmait que cette incompatibilité était due aux zestes d'orange amère contenus dans cette dernière préparation officinale, et cela à cause de la coloration noire foncée que prennent ces zestes au contact des sels ferriques.

C'est au sujet de cette discussion survenue entre les deux savants américains que j'engageai M. Jules Ville à rechercher s'il n'existerait pas dans la racine de gentiane un corps dont les caractères et la fonction chimique pourraient le rapprocher des principes si nombreux dans le règne végétal et que l'on groupe aujourd'hui sous le nom générique de *tannins*.

M. J. Ville a pris comme sujet de ses expériences le *Gentiana Burseri* qui, en compagnie du *Gentiana lutea*, se trouve en grande abondance dans les Pyrénées-Orientales.

Dans le but de faciliter la tâche entreprise et de rendre plus concluants les résultats obtenus, l'auteur a imaginé de faire des

---

(1) Thèse inaugurale présentée et soutenue par M. J. Ville, à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier (18 mai 1877).

(2) *Amer. Drugg. circ.*, février 1876, p. 48.

(3) *Amer. Journ. Pharm.*, 4e série, t. VI, p. 117, 1876.

expériences comparatives sur la gentiane et sur certains végétaux tannifères (écorces de chêne, de quinquina, bois jaune, zestes d'orange amère). Malgré les réserves faites par Hanbury et Flückiger au sujet de la présence du tannin dans les zestes d'orange amère, l'auteur a choisi ce corps à cause de la place qu'il occupe dans la polémique américaine.

M. J. Ville a étudié l'action des principaux réactifs caractéristiques du tannin ordinaire, perchlorure de fer, albumine, gélatine, en comparant l'effet produit sur la gentiane à celui déterminé par les mêmes agents sur les différents végétaux pris pour termes de comparaison. Il est bon de faire remarquer que cette étude était faite sur des macérations froides.

La gentiane a donné des résultats positifs avec tous les réactifs précités : l'auteur a ensuite observé l'action de la gentiane sur de la peau fraîche; il a parfaitement constaté qu'un morceau de peau fraîche de veau, préalablement épilée, placée dans une infusion concentrée de racine de gentiane, présentait des traces très-apparentes de tannage un mois environ après le commencement de l'expérience : l'auteur opérait en même temps d'une façon comparative sur les infusions concentrées des autres corps. Les résultats obtenus permettaient ainsi à l'auteur d'affirmer la présence d'un tannin dans la racine de gentiane.

Une nouvelle question venait alors se présenter tout naturellement : quel était, parmi les principes constituants de la racine de gentiane, celui qui jouissait ainsi de propriétés spéciales au tannin?

Dans le cours de ses recherches l'auteur avait constaté que le noir animal, en décolorant la macération de gentiane, lui enlevait en même temps toute son amertume : la liqueur incolore était alors tout à fait indifférente aux réactifs. Il était ainsi permis à l'auteur de supposer que le principe tannant était constitué soit par le principe colorant (gentianin), soit par le principe amer (gentiopicrin).

La marche à suivre se trouvait dès lors toute tracée : isoler ces deux principes, en effectuer la séparation complète, essayer sur chacun d'eux en particulier les différents réactifs utilisés dans les expériences précédentes, telle était la série naturelle

des opérations qui s'offrait à l'esprit, telle est aussi celle qu'a suivie l'auteur.

M. Ville a pu dès lors constater que, tandis que le principe amer (gentiopicrin) donne des résultats négatifs, le principe colorant (gentianin) présente des réactions d'une grande intensité. La nature tannante du gentianin était ainsi un fait démontré.

L'auteur alors a voulu comparer les caractères chimiques du gentianin avec ceux des autres tannins. Il a observé la plus grande analogie de fonction chimique entre le principe colorant de la gentiane et deux principes immédiats, la *maclurine* et le *rouge de ratanhia*, qui jouent à la fois, dans les végétaux auxquels ils appartiennent, le rôle de principe colorant et de principe tannant.

L'auteur a résumé son travail dans les conclusions suivantes :

« 1° La racine de gentiane contient un principe analogue aux composés que l'on trouve dans les différents végétaux astringents et que la science groupe aujourd'hui sous le nom générique de *tannins*.

« 2° Le principe amer ou gentiopicrin n'offre aucune des réactions propres aux composés tanniques.

« 3° Le tannin de la gentiane n'est autre que le gentianin distingué par Trommsdorff et Leconte ; il est à la fois principe colorant et principe tannant, présentant ce caractère commun avec les tannins du bois jaune et du ratanhia.

« Afin de rappeler les propriétés nouvelles de ce corps, nous proposons de lui donner le nom d'*acide gentianotannique* : sa place serait ainsi marquée à la suite des différents acides tanniques dont l'étude chimique a été le sujet de travaux spéciaux. »

L'auteur, faisant application de ces résultats, indique la place que doit occuper la racine de gentiane dans la matière médicale.

« Au point de vue thérapeutique, dit-il, ces conclusions ont une assez grande importance, car elles permettent de fixer la place que doit occuper la gentiane dans la matière médicale. La gentiane a toujours été considérée comme un amer pur : les résultats obtenus, en indiquant dans cette plante l'existence

d'un principe tannique, montrent que sa place est marquée parmi les amers astringents.

« Trousseau et Pidoux, basant leur classification sur les propriétés médicamenteuses des corps sans préoccupation aucune de leur composition chimique, donnent à la racine de gentiane une place qui est en rapport avec les résultats de notre travail.

« Ces auteurs, en effet, dans leur *Traité de thérapeutique*, rangent la gentiane parmi les *médicaments toniques névrosthéniques*, à côté des quinquinas et du marronnier d'Inde, végétaux qui renferment des principes tanniques. La nature tannante du gentianin permet d'expliquer la place que ces savants thérapeutistes ont donnée, en matière médicale, à la racine de gentiane. »

Tel est le travail de M. J. Ville sur la présence d'un tannin dans la racine de gentiane.

Les expériences de l'auteur semblent démontrer en même temps que les zestes d'orange amère ne contiennent aucune trace de composé tannique.

Léon Soubeiran.

Sur le citro-thymoliate de quinine; par M. C. Pavesi (1).

On sait que l'essence de thym est formée de deux huiles différentes le *thymène* et le *thymol;* en la traitant par la potasse on dissout le thymol et l'on isole le thymène qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 165°, d'une odeur de thym, donnant avec l'acide chlorhydrique un camphre dont la composition est représentée par la formule $C^{20}H^{10}HCL$. Le thymol cristallise en prismes rhomboïdaux fusibles à 44°, d'une odeur de thym, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le thymol, comme l'acide phénique et l'acide salicylique, se combine avec les alcalis et les alcaloïdes.

M. Pavesi a obtenu un composé cristallisé, en traitant la quinine par le thymol et une faible quantité d'acide citrique. Pour cela on introduit dans un matras 4 parties de quinine,

(1) *Annali di chimica*, janvier 1877.

6 parties d'essence de thym et une quantité suffisante d'esprit-de-vin pour obtenir une dissolution complète. On chauffe ensuite au bain-marie pendant quelques minutes et, après 12 heures de repos, on ajoute 2 parties d'acide citrique en poudre; on chauffe de nouveau, on filtre et l'on évapore le liquide obtenu en consistance de sirop épais. Par le refroidissement il se dépose une matière jaunâtre qui cristallise d'une manière confuse. On traite cette substance par l'eau bouillante et le charbon animal purifié, on filtre, on évapore à une température peu élevée et, après 24 heures, on obtient le sel bien cristallisé.

Le citro-thymoliate de quinine est cristallisé, très-blanc, assez soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et très-soluble dans l'alcool. Il a une saveur très-amère, une odeur qui rappelle un peu celle de l'essence de thym. On a soumis ces cristaux à divers réactifs et l'on y a reconnu la présence de la quinine, de l'acide citrique et du thymol. Il est désirable que l'auteur détermine exactement la composition de ce produit.

Sur l'emploi de l'alcool dans la préparation de certains sirops fermentescibles; par M. Rousseau-Trubert.

Voici comment j'opère pour tous les sirops fermentescibles :

Plante sèche ou racine sèche.......	100	grammes.
Alcool à 90° (suivant le volume de la substance)...............	50 à 60	—
Eau bouillante..............	1,000	—
Sucre blanc...............	Q. S.	

La substance étant divisée convenablement, je l'arrose avec l'alcool, et après six heures de macération en vase clos, j'ajoute l'eau bouillante et laisse infuser douze heures. Je passe à l'étamine et fais, au bain-marie ou à une douce chaleur dans un vase fermé, un sirop par simple solution que je filtre au papier après refroidissement.

De cette façon j'obtiens des sirops se conservant indéfiniment, ne donnant jamais lieu à une production de cryptogames à

leur surface, *même en vidange* et sans que je sois obligé d'ajouter la plus petite quantité d'alcool.

J'ai préparé ainsi les sirops de capillaire du Canada, de grande consoude, de gentiane, de noyer, de chicorée composée, de ratanhia, et j'ai obtenu les résultats les plus satisfaisants au point de vue de leur conservation d'abord et ensuite de leur arome.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 6 JUIN 1877.

Présidence de M. MARAIS.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; un numéro du Bulletin de la Société royale de pharmacie de Bruxelles; deux numéros de l'Art dentaire; un exemplaire d'Études sur les applications de l'acide salicylique, par M. A. Schlumberger; un numéro du Moniteur thérapeutique; un numéro de l'Union pharmaceutique; un numéro du Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; un exemplaire des *Estudos bibliographicos*, par M. J. L. Magalhaes Ferras; un exemplaire d'Études bibliographiques sur les pharmaciens illustres d'Espagne à l'époque présente, par M. J. L. Magalhaes Ferras; un exemplaire de l'Annuaire de la Société pharmaceutique de la Grande-Bretagne; un numéro des *Archiv. der Pharmacie Zeitschrift des Deutschen Apotheker Vereins;* huit numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen olsterreich Apotheker Vereins;* quatre numéros du Viticole.

M. Stanislas Martin dépose sur le bureau de la Société une racine appartenant au genre smilax et connue au Sénégal sous le nom de Goli-Goli. Il donne des détails complets sur l'arbuste d'où provient cette racine. Il présente au nom de

M. Rousseau Trubert une note sur l'emploi de l'alcool dans la préparation de certains sirops fermentescibles.

M. Bourgoin, en son nom et au nom de M. Reboul, expose les résultats obtenus en expérimentant sur les acides pyrotartrique, ordinaire et normal.

M. A. Petit présente à la Société de beaux échantillons de nitrate de pilocarpine, et décrit le procédé qui lui permet d'obtenir avec la plus grande facilité environ 5 grammes de nitrate de pilocarpine par kilogramme de jaborandi.

MM. J. Lefort et F. Würtz présentent une note sur la préparation et la composition de l'émétine.

M. Planchon montre à la Société un certain nombre d'échantillons de quinquinas provenant de la vente des plantations hollandaises à Java. Il appelle particulièrement l'attention sur le *Cinchona officinalis* (ancien type du quinquina loxa), qui, sur 56 grammes d'alcaloïdes par kilogramme, renferme 38 grammes de quinine.

M. Yvon présente une tige venant des îles Philippines où elle est désignée sous le nom d'Itiban. Elle est très-employée pour le traitement des blessures.

M. Méhu lit une note sur le dosage du beurre dans le lait, et présente à la Société environ 500 grammes de sulfure de mercure cristallisé par voie humide et obtenu en abandonnant à l'air une solution de sulfure de mercure dans le monosulfure de sodium additionné de soude caustique. Ce composé a l'aspect rouge brun du cinabre ordinaire.

M. Méhu présente également du sulfure de mercure noir cristallisé en aiguilles obtenues en substituant le monosulfure de potassium et la potasse caustique aux combinaisons correspondantes du sodium.

La Société se forme ensuite en comité secret pour entendre le rapport fait par M. Dubail sur les origines et les travaux de la Société de pharmacie, rapport qui doit être joint à la demande de reconnaissance d'utilité publique.

REVUE MÉDICALE.

« Lime-juice » *et antiscorbutiques.*

Les récentes expéditions vers le pôle nord, entreprises simultanément par les Allemands, les Anglais et les Austro-Hongrois, donnent un intérêt d'actualité aux recherches des médecins sur les conditions de développement et les moyens de traitement préventif et curatif du scorbut.

Dans un rapport (1) présenté tout dernièrement (1877) aux lords commissaires de l'amirauté anglaise par un comité composé de MM. J. Hope, Rich. Collinson, E. A. Inglefield, James Donnet, M. D. et Thomas R. Fraser, M. D., nous trouvons une étude si approfondie des causes du scorbut et des moyens à lui opposer, que nous ne pouvons résister au désir d'en communiquer les points essentiels aux savants de notre pays. Ce sera en même temps l'occasion d'émettre quelques vues nouvelles sur la question encore controversée de l'étiologie et de la thérapeutique du scorbut.

C'est une opinion généralement admise que cette grave maladie est le résultat de la privation prolongée de végétaux frais. Le comité, par l'organe de ses deux membres appartenant au corps médical, M. le docteur Donnet et le savant thérapeutiste d'Édimbourg, Th. Fraser, proclame à son tour l'efficacité souveraine de cette cause pathogénique. D'ailleurs le récit circonstancié du voyage des deux navires, l'*Alerte* et la *Découverte* (« Alert and Discovery ») ne laisse aucun doute sur l'importance prépondérante de cette condition étiologique.

Ces vaisseaux, comme l'indique le rapport, partirent le 29 mai 1875 de Portsmouth, avec un équipage de choix et pourvus de suppléments de nourriture, de médicaments de première qualité

(1) *Report of the Committee appointed by the Lords commissionners of the Admiralty to enquire into the causes of the outbreak of the scurvy in the recent arctic expedition, etc.* — London, 1877.

et d'un service médical plus confortablement installé que dans aucune autre expédition du même genre. Dès le 25 août, la *Découverte* était arrêtée dans le détroit de lady Franklin par 81°44′ N.; l'*Alerte*, arrivée un peu plus tard à 82°27′ N., était également obligée de prendre ses quartiers d'hiver dans le canal Robeson. Le soleil disparut le 2 octobre pour le dernier navire et le 16 du même mois pour le premier. Il reparut le 29 février suivant aux yeux des marins de la *Découverte* et le 1ᵉʳ mars seulement pour ceux de l'*Alerte*. Or, durant cette longue nuit qui se prolongea 151 jours dans un cas et 136 jours dans l'autre, et malgré un froid qui ne fut pas moindre de — 40° à — 41° centigrades, la santé des équipages demeura pour ainsi dire irréprochable. A la vérité, la nourriture était abondante et variée, se composant non-seulement de viandes salées et de conserves, mais encore de pommes de terre et pendant un certain temps de viande fraîche (bœuf musqué); aliments auxquels on ajoutait une ration journalière de 30 grammes de *lime-juice*.

L'état sanitaire resta encore très-satisfaisant tout le temps que les hommes, occupés des préparatifs d'une expédition en traîneaux, vécurent à bord de leur navire dans les mêmes conditions diététiques (ou même avec une modification avantageuse pour l'*Alerte*, dont les hommes recevaient une double ration de *lime-juice*). Mais, à partir du commencement d'avril 1875 jusqu'au mois de juillet, époque des expéditions en traîneau, tout changea d'aspect, et sur un personnel total de 122 hommes, 59 furent atteints par le scorbut, dont 4 succombèrent.

Qu'y avait-il de changé? Deux choses, principalement. Au repos de l'hivernage avait succédé un travail musculaire très-actif et parfois des fatigues excessives; d'un autre côté, les voyageurs avaient été privés de viande fraîche et de substances végétales.

Relativement à l'influence de cette privation, les chiffres fournis par le journal du bord parlent un langage vraiment éloquent. L'*Alerte*, qui n'avait reçu que 14 fois du bœuf musqué, comptait jusqu'à 45 scorbutiques sur un effectif de 70 hommes, c'est-à-dire 64 p. 100, tandis que la *Découverte*, qui avait pu avoir distributions de viande fraîche, ne présentait que 15 scorbu-

tiques sur 52 hommes, soit 29 p. 100 seulement, et cela malgré des conditions d'aération intérieure tout à fait défavorables.

Il reste démontré par ces faits, conformes d'ailleurs aux observations généralement consignées dans la science, que le froid, l'humidité, l'absence de lumière solaire, l'encombrement et l'impureté de l'air respirable ne sont que des conditions favorables au développement du scorbut, dont la cause efficiente réside à peu près exclusivement dans la privation des aliments frais et surtout de ceux du règne végétal.

Ces conclusions sont celles du comité anglais, et par conséquent elles expriment l'opinion de nos savants confrères James Donnet et Thomas R. Fraser.

Mais ici se pose un problème physiologique du plus grand intérêt. Quel est le rôle des aliments frais, à quels principes doivent-ils le privilége d'entretenir l'organisme humain dans un état de nutrition régulière et de le mettre à l'abri des altérations profondes et souvent funestes qui caractérisent le scorbut? Voilà ce qu'il faut savoir si l'on veut instituer la thérapeutique rationnelle de cette redoutable affection.

Un premier point de fait à établir, c'est que la chair d'animaux récemment tués (bœuf musqué) jouit à un certain degré de la vertu prophylactique qu'on attribue spécialement aux végétaux frais et que ceux-ci possèdent manifestement au plus haut degré.

Cette remarque nous aidera tout à l'heure à préciser les différents modes d'action à l'aide desquels on peut expliquer les bons effets du régime végétal.

Si l'expérience ne nous permettait de restreindre beaucoup le champ des hypothèses, nous aurions à passer en revue successivement tous les matériaux constituant les organes des plantes et les liquides qu'elles renferment, dans le but de découvrir celui ou ceux de ces matériaux qui sont indispensables à l'entretien régulier de la vie chez les animaux supérieurs. Cette influence salutaire est-elle exercée par les substances albuminoïdes, spéciales, des végétaux, par leurs matières mucilagineuses, gommeuses ou sucrées, ou bien encore par certains principes immédiats : glycosides et autres, ou par leurs acides et leurs sels minéraux? Questions embarrassantes pour

la théorie pure, mais auxquelles la pratique fournit déjà un commencement de solution dont je vais essayer de donner la formule provisoire.

Parmi les nombreuses substances qui entrent dans la composition des plantes, les acides organiques sont les agents antiscorbutiques dont l'efficacité est le mieux démontrée. A cet égard, il existe une concordance parfaite entre tous les observateurs, à quelque siècle et à quelque nationalité qu'ils appartiennent, depuis Salomon Albertus (1573), John Voodall (1617), Kramer (1720) jusqu'à Lind et tous les modernes. Tous ont recommandé les acides végétaux, notamment les oranges, les citrons et autres fruits de la famille des aurantiacées, quelquefois la pulpe de tamarins ou d'autres produits analogues.

Ce procédé s'est régularisé vers la fin du siècle dernier, et le suc de citron constitue l'un des moyens habituellement usités contre le scorbut dans la marine anglaise, depuis 1795, sous le nom de « *lemon-juice* » quand il est fourni par le *Citrus limonum* et de « *lime-juice* » lorsqu'il provient du *Citrus lima* de Macfadyen, *Citrus acida* de Roxburgh. Le *lime-juice*, beaucoup plus acide, est préféré dans les Indes et généralement adopté pour la médecine navale qui en fait une grande consommation et en obtient d'excellents résultats.

Il ne faudrait cependant pas croire, avec la généralité des médecins, que le suc de citron est uniquement représenté par son principal acide organique. Ce suc renferme aussi, en faible proportion, des substances minérales, et l'on peut considérer l'acide citrique comme y existant à l'état de *super-citrate de potasse :* particularité qui n'est pas sans importance, puisque la potasse favorise la combustion de l'acide organique dans le sang et apporte aux globules un élément indispensable à leur constitution ainsi qu'à leur jeu fonctionnel.

Les végétaux en nature, quand même leur acidité est faible, doivent encore à la potasse qu'ils renferment le pouvoir de réparer les hématies et les muscles et de prévenir les dyscrasies et les dystrophies caractéristiques du scorbut.

En définitive, les végétaux frais agissent à la fois par leurs acides organiques, dont le rôle reste à déterminer exactement, et par la potasse, dont ils enrichissent le sang et quelques tissus.

La première partie de cette proposition a obtenu d'avance le consentement unanime des observateurs. Quant à la seconde, elle a été vaguement pressentie par le docteur Rae, lorsqu'il dit que le scorbut provient de l'*absence de quelque chose* qui fait presque défaut dans la nourriture animale, et que les plantes seules peuvent nous offrir en quantité suffisante; mais le mot « potasse », qui manquait ici, a été formellement prononcé par Garrod, l'auteur bien connu d'un excellent traité de la goutte, devenu classique.

A un moindre degré, cette double action appartient à la viande fraîche, parce qu'elle est acide et que sa réaction est due à la présence d'un acide organique, et aussi parce qu'elle contient une notable proportion de sels de potasse. Avec le temps, la chair des mammifères perd la première de ces deux qualités. Par le procédé de la salaison, elle est dépouillée de la seconde, attendu que l'excès de chlorure de sodium chasse le chlorure de potassium qui se retrouve dans la saumure. Telles sont les raisons de la différence d'action physiologique observée entre les viandes salées et les viandes fraîches.

Si les *végétaux frais* se comportent réellement comme *sources de potasse* et comme *acidules*, tout ensemble, il est clair qu'ils ne sauraient être remplacés complétement par des acides organiques absolument purs. On peut même affirmer que le jus du citron, du limon ou de la lime acide ne peut y suppléer qu'imparfaitement, malgré la présence d'une petite proportion de substances minérales et spécialement de potasse.

Pour fournir à l'économie à peu près l'équivalent de la ration de végétaux frais, il faudrait ingérer soit du vin chargé de son tartre, soit une solution de bicitrate ou de bitartrate de potasse, ou peut-être de ces deux sels réunis.

Seulement, le vin étant une matière encombrante, je conseillerais aux navigateurs en général et particulièrement aux futurs explorateurs des régions arctiques, d'emporter une provision de sels de potasse à acides organiques qui, sous un petit volume et un poids relativement faible, représenteraient des quantités considérables de conserves ou de substances végétales fraîches et auraient sans doute l'avantage de les défendre contre les

atteintes du scorbut plus sûrement encore que ne fait le « *lime-juice* » si justement estimé.

A. Gubler.

Expériences démontrant que la septicité du sang putréfié ne tient pas à un ferment soluble, mais aux ferments figurés; par M. V. Feltz.

N'étant pas parvenu à isoler ou à annihiler les ferments figurés des sangs putréfiés ou septiques par aucun des moyens que j'ai indiqués, ni par d'autres méthodes essayées depuis, j'ai pensé tourner la difficulté en recherchant s'il y avait dans le sang putréfié, en dehors des infiniment petits auxquels j'ai jusqu'ici attribué le rôle d'*agents actifs de septicité*, des ferments non figurés solubles ou chimiques, comme on les appelle, qui agiraient dans le même sens que les ferments figurés. Pour atteindre ce but, j'ai eu recours aux méthodes de séparation des ferments solubles usitées dans les analyses des liquides de sécrétion.

A. Un chien bien portant nous fournit, par la section des carotides, 400 grammes de sang que nous défibrinons et que nous laissons se putréfier à une température constante d'environ 40°. Les caractères de septicité nous étant démontrès par le microscope, nous injectons dans la veine crurale de trois chiens 2, 3 et 4 centimètres cubes de ce liquide. Nous ne tardons pas à voir apparaître tous les signes de la septicémie chez nos trois animaux, qui succombent du septième au douzième jour de l'infection.

Le sang putréfié, à réaction alcaline, dont la septicité ne pouvait plus être mise en doute, est divisé en trois parties égales de 100 centimètres cubes. Nous donnons ces trois portions de sang à notre collègue M. Ritter, qui a bien voulu faire l'extraction des ferments solubles.

B. On traite la première portion de sang putréfié par quatre fois son volume d'alcool à 75° Le précipité obtenu est desséché, dans le vide de la machine pneumatique. On en retire les

principes solubles dans l'eau et l'on reprécipite par de l'alcool; le précipité, desséché de nouveau dans le vide de la machine pneumatique, nous fournit, étant traité par de l'eau distillée, 7 centimètres cubes de liquide devant tenir en dissolution le ferment soluble. Ces 7 centimètres cubes de liquide ainsi obtenus sont injectés dans la veine crurale d'un chien très-bien portant. L'animal observé pendant trois semaines ne présente à aucun moment le moindre signe de maladie : il n'a ni diarrhée ni vomissements, la température reste normale, le poids et l'appétit ne diminuent pas.

C. La seconde portion de sang est traitée de la même façon, mais avec de l'alcool à 80 degrés. Nous obtenons ainsi 9 centimètres cubes de liquide tenant en dissolution, selon la théorie, les ferments solubles; nous injectons cette quantité dans la veine crurale d'un chien qui ne présente d'autres signes morbides que ceux déterminés par une inflammation de la plaie. Ces accidents ne durent que deux ou trois jours. Pas de signes d'infection.

D. La troisième portion de sang, traitée de même que les précédentes, mais avec de l'alcool à 98°, nous donne en dernière analyse 8 centimètres cubes de liquide devant renfermer les ferments solubles : nous les introduisons dans le sang d'un troisième chien qui supporte bien l'opération et qui ne présente pas plus de signes d'infection septique que les précédents.

Conclusions. — Il découle de ces expériences que le sang putréfié n'agit pas d'une manière sensible sur les organismes sains par les principes répondant aux caractères des ferments solubles que l'on peut en extraire. D'un autre côté, le sang putréfié étant éminemment septique, on ne peut douter que la septicité ne dépende directement des ferments figurés ou des modifications que ceux-ci impriment au liquide initial.

En appliquant les notions si précises et si remarquables de M. Pasteur concernant l'*action de la chaleur sur les ferments figurés*, nous avons fait les expériences suivantes en présence des élèves de notre laboratoire.

A. Nous laissons se putréfier à une température de 45 à 50° 300 centimètres cubes de sang défibriné, obtenu par saignée de la carotide d'un chien. Après constatation par le microscope

de la présence des bactéries, bactéridies, points mobiles, etc., nous injectons dans une des veines superficielles du cou de quatre lapins 1 centimètre cube du sang putréfié, mélangé avec 5 centimètres cubes d'eau distillée. Les quatre animaux succombent avec tous les signes de la septicémie du troisième au septième jour.

B. Le sang étant reconnu *éminemment toxique*, nous en prenons 12 centimètres cubes que nous plaçons dans six tubes à essai et nous ajoutons dans chaque tube 12 centimètres cubes d'eau distillée. Nous plaçons ensuite les tubes dans un bain dont nous élevons progressivement la température à 80°, que nous maintenons jusqu'à coagulation complète. Celle-ci obtenue, nous réunissons dans un verre le contenu des six tubes, nous le triturons avec de l'eau distillée et nous filtrons. Nous obtenons ainsi 66 centimètres cubes d'un liquide ne coagulant plus par la chaleur, légèrement alcalin, précipitant par le réactif de Nesler et tenant en suspension une quantité énorme de bactéries, bactéridies isolées et en chaînettes. Nous plaçons ces 66 centimètres cubes de liquide dans le vide de la machine pneumatique et nous réduisons ainsi en trente-six heures le liquide à 22 centimètres cubes. Il conserve les mêmes qualités physiques et chimiques. Nous l'injectons ensuite dans les veines du cou de quatre lapins très-bien portants. Ces quatre animaux ayant reçu chacun 5 centimètres cubes périssent dans l'espace de huit jours, en présentant pendant la vie et après la mort les signes ordinaires de l'infection putride.

C. Nous prenons 30 centimètres cubes de sang putréfié initial. Nous le plaçons dans six tubes en lui ajoutant une quantité triple d'eau distillée. Par un chauffage dans l'eau, progressif jusqu'à 80°, le liquide se prend en masse. Nous triturons les coagulum avec de l'eau distillée, nous filtrons et nous obtenons 90 centimètres cubes d'un liquide rougeâtre, clair, alcalin, ayant une odeur caractéristique, et tenant en suspension une quantité considérable d'infiniment petits. Nous évaporons dans le vide jusqu'à réduction de 50 centimètres cubes.

Ce liquide renferme toujours une énorme quantité d'infiniment petits, précipite encore par le réactif de Nesler et a l'odeur de la putréfaction. Nous le recueillons dans deux tubes

de verre vert que nous fermons à la lampe. Nous introduisons ensuite ces deux tubes de verre dans deux tubes en fer, de Berthelot, que nous plaçons dans un bain d'huile, dont nous élevons la température *jusqu'à* 160°. Nous maintenons cette température durant quatre heures. Pendant cette opération l'un de nos tubes de verre se casse, mais l'autre est retiré intact. Il contient un liquide jaune rougeâtre tenant en suspension quelques coagulums. Nous le filtrons et nous arrivons à 23 centimètres cubes de liquide clair, à réaction alcaline, précipitant toujours par le réactif de Nesler et ayant toujours la même odeur. Le microscope n'y démontre plus d'animation. Nous en injectons immédiatement de 5 à 6 centimètres cubes dans les veines du cou de quatre lapins, dont nous prenons le poids et la température. Aucun de ces animaux ne présente le moindre signe morbide, les plaies du cou guérissent au bout de dix jours. Le poids et la température ne varient à aucun moment.

Conclusions. — Il ressort de ces expériences :

1° Que l'on peut, en chauffant le sang putréfié jusqu'à 80° et en triturant les coagulums avec de l'eau distillée, isoler jusqu'à un certain point les infiniment petits et les réunir dans un liquide qui conserve les propriétés toxiques du sang initial;

2° Qu'en surchauffant jusqu'à 150° le liquide ainsi obtenu, on lui enlève toute propriété toxique. Comme on ne constate entre ces deux états d'un même liquide d'autre différence que la destruction des ferments figurés dans le deuxième liquide, nous nous croyons en droit d'attribuer aux ferments figurés des propriétés toxiques du sang putréfié.

Sur l'emploi de l'iodure de potassium dans la colique et dans la paralysie saturnines, d'après la méthode de M. Melsens; par M. Jacobs.

L'intoxication par le plomb se manifeste, chez les malades de nos hôpitaux, particulièrement sous forme de coliques et de paralysie des membres supérieurs.

Le médicament dirigé contre la cause de cette maladie est

l'iodure de potassium. L'administration en est commencée après la cessation des symptômes aigus et après le relèvement des forces digestives. Le malade en prend 1 gramme par jour, par dose croissante de 1 gramme, jusqu'à 6, 8, 10, 12 ou 15 grammes, puis à doses décroissantes, jusqu'à la dose initiale. Aucune règle ne peut être établie pour la quantité d'iodure à employer et pour la durée de la prise de ce médicament; la supposition de l'intoxication doit seule entrer en ligne de compte. Toutefois, mieux le malade supporte l'iodure, plus vite il est guéri. Sous l'influence de ce sel, le malade récupère ses forces, l'anémie disparaît, les souffles vasculaires s'éteignent et l'albuminurie plombique s'arrête. Aucun toxique n'intervient dans le traitement.

Des ouvriers cérusiers, peintres, etc., traités dans mon service, que j'ai revus plusieurs années après leur sortie de l'hôpital, et qui avaient été pris plusieurs fois des mêmes accidents, ont été à l'abri de toute récidive et complétement guéris; d'autres restent soumis aux mêmes influences, ayant eu plusieurs accès, après avoir subi le traitement de l'iodure, ils ont eu de très-longs intervalles avant de ressentir de nouvelles atteintes.

La paralysie saturnine des membres supérieurs est susceptible d'être guérie par le traitement ioduré. Nous avons par devers nous quatre cas, dans lesquels nous avons obtenu une guérison complète. Les malades se sont confiés à nous, peu après le début de leur mal, et sont restés plusieurs mois en traitement. Dans ces cas, l'extension du poignet sur l'avant-bras n'était plus possible : il était légèrement fléchi, l'extension des doigts était abolie. L'iodure a été donné d'après la même méthode que pour la colique; aucun autre agent thérapeutique, tel que l'électricité ou les strychndos, n'a été mis en usage.

Des propriétés anti fermentescibles de l'acide borique et de ses applications à la thérapeutique; par M. le professeur Polli.

Il résulte des recherches intéressantes de M. Polli :

1° Que l'acide borique et le borate sodique ne s'altèrent pas

à l'air, parce que l'oxygène est sans action sur les corps qui les constituent. Le contraire arrive dans les solutions aqueuses des sulfites, qui finissent par se transformer insensiblement en sulfates, lorsqu'ils sont exposés au contact de l'air.

2° Que l'acide borique et les borates alcalins, n'absorbant pas l'oxygène, n'en dépouillent pas le sang, et ne sont, par conséquent, ni réducteurs ni désoxydants comme les sulfites et les hyposulfites, dont l'usage prolongé entraîne quelquefois la nécessité d'avoir recours aux oxydants et aux ferrugineux pour vaincre l'anémie qu'ils ont produite.

3° Les borates alcalins n'étant pas décomposés par les acides faibles, tels que : l'acide carbonique, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide tartrique, qui font partie d'un grand nombre de boissons communes, la solution de ces sels peut être édulcorée par des sirops agréables accompagnés d'acides végétaux. L'usage des sulfites et des hyposulfites, au contraire, est incompatible avec le mélange d'acides libres, quelque faibles qu'ils soient (limonades, fruits acidulés). Ces acides, en effet, provoquent le dégagement de l'acide sulfureux, la précipitation du soufre, et, par suite, une irritation des muqueuses avec lesquelles ils sont en contact. Tout au contraire, le borate de soude, alors même qu'il serait décomposé par les acides faibles et donnerait ainsi naissance à de l'acide borique libre, n'en deviendrait que plus actif, sans causer aucune irritation topique.

4° Le borate de soude et l'acide borique n'ont pas une action sensiblement purgative; leur action est plutôt diurétique. Aussi on peut employer ces agents, même à haute dose, sans produire aucun dérangement intestinal, ce qui n'arrive pas toujours avec les sulfites et principalement avec les hyposulfites alcalins.

5° Le borate de soude n'ayant qu'une saveur alcaline très-faible, tout en étant sensiblement soluble dans l'eau (12 parties d'eau dissolvent 1 partie de sel), on peut l'administrer en solution étendue, édulcorée avec un sirop aromatique quelconque qui masque complétement la saveur du sel et qui permet ainsi d'en faire une boisson fort agréable. L'acide borique étant peu soluble dans l'eau (2 p. 100) et n'ayant presque aucune saveur,

on peut le donner en poudre mélangé au sucre, ou en pastilles, ou même sous forme d'élixir, ce qui fait que des personnes fort délicates et même les enfants le supportent très-bien.

6° Le sulfite de soude s'associe parfaitement au sirop de réglisse, mais les autres sirops communs ne peuvent en masquer le goût désagréable.

Le sulfite de magnésie, en raison de sa faible solubilité dans l'eau, doit être administré à l'état solide et l'on ne peut en supporter le mauvais goût qu'en le prenant, soit en poudre avec beaucoup d'eau, soit en granules enveloppés d'une couche de sucre.

L'hyposulfite de soude a une saveur franchement salée et amère, qu'il est indispensable de mitiger par quelques gouttes d'une essence aromatique.

7° Un dernier avantage de l'acide borique et des borates consiste dans leur bon marché; aussi leur emploi est-il tout indiqué pour les pauvres des hôpitaux et des campagnes. La dose ordinaire de borate qui peut être administrée à un adulte, dans une journée, étant de 15 à 20 grammes, et celle de l'acide borique de 4 à 5 grammes, ces médicaments reviendraient à peine à quelques centimes par jour, ce qui fait qu'ils sont beaucoup plus économiques que les préparations sulfitées.

8° Les expériences que j'ai exposées et discutées, au cours de ce travail, me paraissent avoir révélé dans cet agent une efficacité thérapeutique aussi importante qu'indéniable.

VARIÉTÉS.

Sur la présence de la pyrocatéchine dans l'urine; par M. Baufmann (1). — Quand on abandonne à l'air de l'urine de cheval, on remarque que la coloration du liquide, d'abord

---

(1) *Arch. für die gesammte Physiologie*, t. XII, p. 63, 1875. Traduit par M. Hardy pour la *Revue des sciences médicales*.

jaune pâle, se fonce de plus en plus, et qu'après deux ou trois jours, elle devient tout à fait brune à la surface, tandis que les couches inférieures conservent encore une teinte assez claire. On a regardé cette coloration comme produite par la décomposition de l'indican pendant la fermentation putride; mais cette interprétation ne peut être admise, car la substance qui produit l'indigo résiste bien davantage à la fermentation putride en solution alcaline. La coloration brune est due à la présence de la pyrocatéchine et à celle d'autres substances qui doivent être considérées comme des produits de la décomposition de l'acide tannique.

On extrait la pyrocatéchine de l'urine de cheval de la manière suivante : On traite l'urine fraîche par l'acide acétique, et l'on agite avec de l'éther. Après avoir décanté et évaporé l'éther, on obtient une masse brune, visqueuse, que l'on dissout dans l'eau, et l'on filtre. La solution très-acide, additionnée de quelques gouttes d'acétate de plomb, donne un précipité visqueux et coloré; on neutralise le liquide filtré par du carbonate d'ammoniaque, et l'on ajoute de l'acétate de plomb tant qu'il se forme un précipité. On filtre, et l'on décompose le précipité lavé et maintenu en suspension dans l'eau par l'hydrogène sulfuré, on ajoute à la solution du carbonate de baryte, on agite avec de l'éther, on décante et l'on évapore l'éther; la matière qui reste est la pyrocatéchine, que l'on reconnaît aux réactions suivantes :

L'addition d'une goutte de perchlorure de fer, même très-étendue, produit une coloration verte, intense, qui vire au violet sous l'influence du carbonate de soude ou d'ammoniaque. Dans les solutions concentrées, le perchlorure de fer donne un précipité vert noirâtre qui se transforme, quand on ajoute de la soude ou de l'ammoniaque ou une solution brune, devenant brun noir à l'air. En solution ammoniacale, elle réduit les sels d'argent presque instantanément.

On peut encore obtenir la pyrocatéchine en précipitant directement l'urine par l'acétate de plomb, épuisant par l'éther, évaporant l'éther décanté, et reprenant par l'eau; on obtient une solution de pyrocatéchine mêlée d'autres sub-

stances et qu'on purifie en la traitant par l'éther comme on l'a dit plus haut.

Ces deux méthodes ont donné la pyrocatéchine cristallisée, mais en trop faible quantité pour la soumettre à l'analyse.

L'urine de cheval ne contient pas la pyrocatéchine toute formée, mais une substance qui la produit quand on la traite par l'acide chlorhydrique, ou qu'on l'abandonne à la putréfaction.

Müller et Ebstein ont déjà rencontré la pyrocatéchine dans l'urine d'un enfant. Rajewski a trouvé cette même substance dans l'urine d'un malade qui prenait du tannin, mais n'en a pas constaté l'existence dans l'urine normale.

La meilleure manière pour la déceler consiste à abandonner l'urine à la putréfaction, et à observer s'il se développe une coloration brune. Dans quelques cas, il faut évaporer l'urine, l'aciduler et la reprendre par l'éther; l'éther évaporé laisse un résidu qui donne les réactions de la pyrocatéchine. L'urine de 12 enfants sains, abandonnée huit jours à la fermentation putride, développa directement une coloration brune qui devint verte par l'addition d'une goutte de perchlorure de fer. Une petite quantité de cette urine acidulée par l'acide acétique et traitée par l'éther donna ces réactions avec la plus grande netteté.

L'urine d'un chien nourri exclusivement avec de la viande ne contient pas de pyrocatéchine; elle en renferme, au contraire, quand l'animal est soumis à une alimentation mixte. Ce fait prouve que la pyrocatéchine prend naissance par le dédoublement des matières végétales.

De l'urine et des sédiments urinaires. — Propriétés et caractères chimiques et microscopiques des éléments normaux et anormaux de l'urine. Analyse qualitative et quantitative de cette sécrétion. Description et valeur séméiologique de ses altérations pathologiques, etc., par NEUBAUER ET VOGEL.

Deuxième édition française, traduite sur la septième édition et augmentée par le Dr L. GAUTHIER.

Paris 1877, 1 vol. grand in-8° de 520 pages avec 69 figures dans le texte et 4 planches coloriées. — Prix : 10 francs.

M. Neubauer, dit M. Frésénius, a rédigé ce livre avec beaucoup de soin, en se basant sur les découvertes les plus récentes et en essayant lui-même presque toutes les méthodes qu'il a admises. Il est, aussi bien pour le médecin que pour le chimiste et le pharmacien, un guide sûr pour l'essai des urines. Tous les appareils et les formes microscopiques des éléments essentiels sont représentés par de belles gravures. Cette publication sera donc favorablement accueillie.

Société des amis des sciences. — La séance publique annuelle a eu lieu le jeudi 31 mai, à huit heures du soir, à la Sorbonne, sous la présidence de M. Dumas. M. Fouqué a prononcé l'éloge de M. Ch. Sainte-Claire-Deville et M. Mouton a fait une conférence sur l'analogie de la lumière et de la chaleur rayonnante.

M. Personne est chargé du cours complémentaire d'analyse chimique créé à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

L'Académie de médecine a décerné une médaille d'argent à M. Mullet, pharmacien-major de première classe, pour un mémoire sur les eaux minérales.

École de médecine et de pharmacie de Rouen. — M. Thieulin est nommé suppléant des chaires de pharmacie, chimie, matière médicale et histoire naturelle.

MM. Bouquet et Doray ont été condamnés à 500 francs d'amende, à 400 francs d'indemnité au profit de la partie civile pour avoir ouvert sans droit une pharmacie. La fermeture de la pharmacie a été ordonnée.

Empoisonnement par une préparation pharmaceutique. — Un pharmacien de Toulouse, M. L., a été condamné à un mois de prison et Mme L., à trois jours de la même peine pour avoir préparé une potion avec de l'acide arsénieux, au lieu de phosphate de chaux. Cette prépation avait causé la mort du malade.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Dosage de l'albumine du sérum sanguin et du lait; par M. J. Kuls (1). — A la suite d'expériences comparatives ayant pour but le dosage de l'albumine du lait ou du sérum du sang, M. Kuls recommande la précipitation par l'alcool, après neutralisation du liquide par l'acide acétique et élévation de la température. La proportion d'alcool du mélange ne doit pas dépasser 70 p. 100; si ce liquide est moins riche, à 63 p. 100 par exemple, la filtration en est plus difficile. 100 parties de lait de femme ont donné 0,97 d'albumine, 3,08 de matière grasse et 5,26 de sucre.

Réactions de l'acide salicylique; par M. Rich. Godeffroy (2). — 1. Chauffé jusqu'à son point de fusion, l'acide salicylique se dédouble en acide carbonique et en acide phénique : $C^{14}H^{6}O^{6}=2CO^{2}+C^{12}H^{6}O^{2}$.

2. Distillé avec excès de chaux, il passe de l'acide phénique à la distillation et il reste du carbonate de chaux dans la cornue.

3. Chauffé avec de l'alcool amylique sous pression et à la température de 250°, l'acide salicylique se dédouble en acide carbonique et en acide phénique.

4. En réagissant sur une solution acidulée d'acide salicylique, l'amalgame de sodium produit de l'acide salicyleux : $C^{14}H^{6}O^{6}+H^{2}=C^{14}H^{6}O^{4}+H^{2}O^{2}$.

5. L'acide sulfurique forme avec l'acide salicylique deux isomères; il le dissout et ne se colore pas à son contact.

6. Il y a dégagement d'acide formique quand on chauffe un mélange d'acide salicylique, d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse.

(1) *Pflüger's Archiv* et *Journal of the Chemical Society*.

(2) *Zeitschrift d. allg. österr. Apotheker Vereines*.

7. L'acide sulfurique, le bichromate de potasse et l'acide salicylique donnent également de l'acide formique et de l'acide carbonique.

8. Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool méthylique, l'acide salicylique dégage une odeur aromatique agréable d'éther méthylsalicylique.

9. A froid, l'acide nitrique concentré transforme l'acide salicylique en acide nitrosalicylique. A chaud, l'acide azotique ordinaire produit le même effet.

10. L'acide nitrique fumant, ou un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique réagissant sur l'acide salicylique, produit de l'acide picrique et de l'acide carbonique. La réaction est très-vive.

11. Le chlore et le brome donnent des produits de substitution.

12. Fondu avec l'acide salicylique sec, l'iode donne des produits de substitution et une matière rouge amorphe.

13. A chaud, l'acide chlorhydrique dissout une quantité considérable d'acide salicylique; en refroidissant la solution ou l'additionnant d'eau froide, elle dépose d'abondantes aiguilles fines d'acide salicylique.

14. Le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique réagissant sur l'acide salicylique le transforment en chloranil $C^{12}Cl^4O^4$.

15. On produit de l'éther phénylique et de l'acide carbonique en chauffant à 280° C. un mélange d'acide salicylique et d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique.

16. Il donne du chlorure de chlorosalicyle $C^{14}H^4Cl^2O^2$ quand on le distille avec du perchlorure de phosphore.

17. Si l'on mélange du trichlorure de phosphore avec de l'acide salicylique et de l'aniline, il y a production de salicylamide $C^{12}H^5AzH(C^{14}H^5O^4)$.

18. L'iode et l'oxyde de mercure réagissant sur l'acide salicylique donnent des produits de substitution.

19. Si l'on mélange 3 molécules d'acide salicylique avec 1 molécule de glycose et que l'on verse sur ce mélange de l'acide sulfurique concentré, puis que l'on élève la température, il y a production d'une matière colorée en rouge sang; cette colora-

tion disparaît peu à peu, elle passe au brun et finalement devient noire.

20. La solution de potasse caustique dissout aisément l'acide salicylique; la liqueur brunit assez rapidement à l'air.

21. La solution aqueuse de l'acide salicylique et de ses sels devient violette par une addition d'un persel de fer. La dessiccation du mélange fait disparaître la coloration; celle-ci réapparaît au contact de l'eau.

22. Un mélange d'acide salicylique, de sulfate de cuivre et de soude caustique prend une intense coloration bleu vert, et la liqueur n'est pas précipitable par un excès d'alcali caustique.

23. Le salicylate de sodium colore en beau vert d'herbe la solution de sulfate de cuivre.

24. L'azotate d'argent précipite les solutions de salicylates alcalins, mais il ne précipite pas la solution aqueuse d'acide salicylique. L'acétate de plomb se comporte comme l'azotate d'argent.

25. Si l'on mélange une solution sucrée, préparée à chaud, de salicylate de chaux (obtenu en faisant réagir la solution aqueuse d'acide salicylique sur le carbonate de chaux) avec une solution bouillante de sucrate de chaux, on obtient un précipité cristallin $CaC^{14}H^{4}O^{6}$, presque insoluble dans l'eau.

26. Si l'on fait bouillir une solution de ferricyanure de potassium avec une solution d'acide salicylique, le liquide se trouble, et il se dégage de l'acide cyanhydrique. Cette réaction est très-délicate, et l'acide cyanhydrique peut servir à caractériser l'acide salicylique.

27. En faisant bouillir une solution d'acide salicylique avec une solution de permanganate de potasse, l'odeur de l'acide cyanhydrique devient aussitôt manifeste, en même temps qu'il se produit de l'acide phénique, de l'acide carbonique et de l'oxyde brun de manganèse.

Sur le xanthium spinosum (D. C.) — Cette plante appartient à la grande famille des Composées Sénécionidées; elle fut vantée l'année dernière par le docteur Grzymala comme un

agent thérapeutique puissant contre la rage; elle a été l'objet dans le *Journal de thérapeuthique* d'une étude thérapeutique



Le Xanthium spinosum (1).

spéciale. Elle abonde dans la Podolie, dans la plupart des provinces méridionales de la Russie, dans la Moldo-Valachie, l'Es-

(1) Ce dessin est la reproduction de celui qui a été donné par *American Journal of Pharmacy*, avril 1877.

clavonie, l'Italie, la Hongrie; on la retrouve en Espagne et dans le sud de la France, en Suisse et en Alsace. Dans le Nouveau-Monde (1), le Xanthium spinosum se rencontre dans la Nouvelle-Angleterre, au sud de la Géorgie, particulièrement près des bords de la mer et le long des rivières. Dans sa *Flora Cestrica*, le docteur W. Darlington réclame énergiquement la totale extirpation de ce végétal que ses qualités nuisibles font ordinairement désigner sous le nom de *Canada Thistle* (chardon du Canada).

La poudre de Xanthium était recommandée à la dose de $0^{gr},60$ répétée trois fois par jour chez les adultes, en même temps que l'on appliquait sur la plaie des cataplasmes préparés avec les feuilles. Les récentes expériences de MM. Trasbot et Nocard ont démontré l'absolue inefficacité du Xanthium contre la rage (2). D'autres essais, tentés à l'École vétérinaire de Zurich, n'ont pas eu plus de succès.

En signalant aux lecteurs de *Pharmaceutische Zeitschrift* (1876, p. 403) les essais pratiqués en France dans le but de vérifier les propriétés thérapeutiques du *Xanthium spinosum*, M. E. Bennard, de Saint-Pétersbourg, rappelle qu'en 1866 cette plante avait été l'objet d'une étude chimique à l'Institut pharmaceutique de Dorpat et que l'on n'avait pas réussi à en extraire un alcaloïde, ni aucun principe bien défini, mais qu'elle avait paru très-riche en nitrate de potasse.

C'est aussi sans succès que M. Rich. Godeffroy, de Vienne, a cherché à isoler du Xanthium un alcaloïde, un glycoside, ou quelque autre principe bien défini. Il a constaté dans l'eau distillée la présence d'une très-minime quantité d'une huile essentielle, laquelle communique à cette eau une saveur et une odeur qui rappellent celles de l'essence de camomille.

M. C. C. Keller (*American Journal*) a également constaté l'existence d'une huile volatile.

M. Rich. Godeffroy (3) a analysé les cendres du *Xanthium spinosum*; je ne crois pas utile de rapporter ici les résultats

(1) *American Journal of Pharmacy*, avril 1877.
(2) *Archives vétérinaires*, 25 sept. 1876, p. 463.
(3) *Archiv der Pharmacie*, 1877, p. 202.

bruts de l'analyse, mais seulement les conclusions; 100 parties de cendres bien grillées contiennent :

Carbonate de chaux.	9,39
Sulfate de chaux.	2,84
Phosphate de chaux.	13,18
Carbonate de magnésie.	8,31
Chlorure de magnésium.	1,07
Carbonate de potasse.	25,
Chlorure de potassium.	4,39
Carbonate de soude et alumine.	traces.
Oxyde de fer.	15,81
Acide silicique	19,18
	99,17

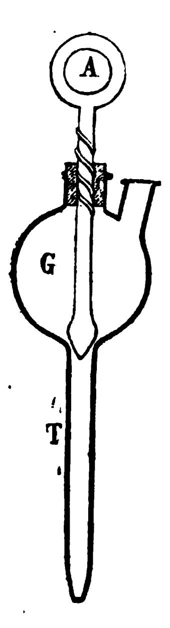
Le *Xanthium spinosum* L., ou lampourde épineuse, a sa tige armée à la base des feuilles de longues et fortes épines jaunâtres et nombreuses, réunies trois par trois; ses feuilles sont lancéolées, blanchâtres en dessous, ordinairement à trois lobes aigus, avec quelques dentelures. Ses fruits sessiles sont hérissés de pointes crochues.

Le *Xanthium strumarium* L. ressemble beaucoup à l'espèce précédente, mais ses feuilles ne sont pas munies d'épines à leur base; il croît en Europe, en Asie, dans le nord de l'Afrique, et se rencontre communément dans l'ouest de l'Amérique du Nord. Le *Xanthium echinatum*, Murray, croît au Mexique, dans l'Amérique du Sud, et dans l'ancien monde. Le *Xanthium indicum*, Roxb., ressemble beaucoup au précédent. Le *Xanthium catharticum*, H. B. K., de l'Équateur, a des épines ternées et des feuilles pinnatifides, hispides en dessus, tomenteuses en dessous; on s'en sert comme purgatif sous le nom de *cazamaroucha*.

Entonnoir séparateur; par M. C. Bulk (1) — Le petit appareil figuré ci-contre consiste en un globe de verre G à deux tubulures, terminé par un tube d'écoulement T, lequel peut être fermé par un cône de verre; celui-ci fait partie d'une tige également de verre munie d'un pas de vis et que l'on fait mouvoir à l'aide de l'anneau A. Suivant que l'anneau A tourne dans un

(1) *American Journal of Pharmacy*, avril 1877.

sens ou dans l'autre, le cône de verre obture ou laisse libre le



tube d'écoulement. Cet appareil sert à la séparation des liquides superposés.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur un nouveau métal, le neptunium, et sur les combinaisons des métaux du groupe du tantale; par M. R. Hermann (1). — Il est peu de métaux qui aient donné lieu à autant de controverses et conduit les chimistes qui les ont étudiés à des opinions plus discordantes que ceux du *groupe du tantale*.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XV, p. 105.

Ces métaux sont contenus dans un certain nombre de minéraux, la columbite, la samarskite, le hjelmite, la fergusonite, la tyrite, le pyrochlore, l'euxenite, l'œschinite, etc.; tous ces composés étant fort rares et d'une constitution souvent des plus complexes, on s'explique les difficultés qu'entraîne leur étude.

Parmi les métaux qu'ils fournissent, en outre des métaux usuels, le *tantale* et le *niobium* sont les plus abondants et les mieux connus. En 1846, Henri Rose crut y reconnaître la présence d'un nouvel élément, le *pélopium*, mais une étude approfondie lui montra que le composé qu'il avait pris pour un oxyde de pélopium, n'est autre chose qu'un oxyde particulier du niobium. Toutefois il fut conduit à laisser inexpliquées certaines de se sobservations, et peu de temps après M. de Kobel publia que diverses réactions observées par Rose étaient dues à la présence dans les minéraux employés d'un nouvel élément, le *dianium*. Henri Rose et M. R. Hermann, puis MM. Deville, Damour et Marignac combattirent cette opinion; d'après eux le tantale est l'origine des réactions attribuées au dianium. Des recherches étendues de M. Marignac, confirmées par celles de M. Blomstrand, tendent à faire admettre que les anomalies signalées par H. Rose pour le niobium ne sont qu'apparentes et viennent de ce que la véritable nature de cet élément a été méconnue, son oxychlorure ayant été pris pour un chlorure.

M. Hermann, qui s'est occupé fort longtemps de ces études, a avancé que la colombite et l'œschinite renferment un métal particulier, très-voisin du niobium, l'*ilménium*. MM. Rose et Marignac ont contesté l'existence de cet élément. Pour eux, l'ilménium est du niobium impur et le minéral dans lequel M. Hermann l'a trouvé tout d'abord, l'yttroilménite, est identique à la samarskite (niobate d'urane, de fer, etc.).

M. Hermann, loin d'admettre cette opinion de ses contradicteurs, publie de nouvelles recherches sur les composés du niobium et de l'ilménium et annonce que dans le courant de son travail, il a été amené, par hasard, à la découverte d'un nouveau métal, le quatrième du groupe, qu'il nomme le *neptunium*.

Le neptunium n'existerait qu'en proportion très-faible dans un minéral fort rare; aussi l'auteur n'a-t-il pu en faire qu'une

étude assez sommaire, mais suffisante, suivant lui, pour établir l'existence du nouveau métal. Le minerai renfermant le neptunium a été envoyé comme étant une tantalite pulvérulente de Haddam (Connecticut); d'après l'auteur ce serait un mélange à parties égales de tantalite et d'yttroilménite, mélange renfermant 6,3 p. 100 d'oxyde de neptunium. Le mode de séparation de ce dernier corps est le suivant.

On fond le minéral pulvérisé avec du bisulfate de potasse, on reprend par l'eau et on lave les acides métalliques insolubles. Les oxydes hydratés ainsi obtenus sont mis en digestion d'abord avec du sulfhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué, et lavés de nouveau. On les dissout alors, sans les dessécher, dans de l'acide fluorhydrique, on ajoute une quantité équivalente de fluorure de potassium et un poids d'eau bouillante égal à quarante fois le poids de la masse. Par refroidissement de la liqueur, il cristallise du fluotantalate de potasse. L'eau mère évaporée peu à peu donne par des cristallisations successives un mélange de fluoniobate et de fluoilméniate de potasse; l'eau mère acide contient du fluoneptuniate de potasse mélangé à un peu des sels précédents. On dilue cette eau mère de vingt fois son poids d'eau, on porte à l'ébullition et l'on ajoute un excès de soude caustique. Il se précipite un mélange de neptuniate de soude amorphe et de niobate de soude cristallin. On réunit le précipité sur un filtre, on l'égoutte, on le mélange de vingt-cinq fois son poids d'eau et l'on porte à l'ébullition : le niobate se dissout, le neptuniate reste insoluble. Ce dernier étant fondu avec du bisulfate de potasse et la masse obtenue lavée à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus d'acide sulfurique, on obtient comme résidu l'acide neptunique hydraté.

L'acide neptunique possède des propriétés qui rapprochent le neptunium des métaux du groupe du tantale. Toutefois il se distingue des acides niobique et ilménique en ce que le fluorure correspondant est précipité de sa solution sous forme d'hydrate d'oxyde amorphe insoluble, tandis que dans les mêmes conditions il se forme un niobate et un ilméniate de soude cristallins et solubles dans vingt-cinq fois leur poids d'eau. Le neptunium diffère du tantale en ce que le fluorure double de potassium et

de neptunium est facilement soluble dans l'eau, tandis que la combinaison correspondante du tantale ne se dissout que dans deux cents fois son poids d'eau.

L'acide neptunique communique à la perle du sel de phosphore, dans la flamme réductrice, une teinte caractéristique « couleur de vin blanc » ; la coloration est plus marquée encore avec le sel de soude, et passe alors au jaune d'or. Dans les mêmes conditions le tantale ne donne pas de coloration, le niobium donne une coloration bleue, et l'ilménium une coloration brune.

La teinture de noix de galle précipite en jaune de soufre l'acide tantalique, en orangé l'acide niobique, en rouge brique l'acide ilménique, et en brun cannelle l'acide neptunique. Comme les hydrates d'acides niobique et ilménique, l'hydrate d'acide neptunique traité à l'ébullition par deux cents fois son poids d'acide chlorhydrique en présence de feuilles d'étain, se dissout en formant une liqueur d'un bleu intense : l'acide tantalique ne produit ainsi aucune coloration.

M. Hermann a été conduit à admettre le chiffre 118 comme poids atomique du neptunium. Ce poids atomique est très-voisin de celui du niobium (114).

L'auteur fait suivre ces observations d'études relatives aux autres métaux du tantale. Il s'y occupe surtout de soutenir l'existence de l'ilménium contestée par d'autres chimistes.

La séparation du niobium et de l'ilménium est effectuée par lui au moyen de cristallisations fractionnées : le fluorure double d'ilménium et de potassium est soluble dans douze ou quinze parties d'eau froide; le sel correspondant d'ilménium n'est soluble que dans une quantité d'eau double de la précédente. De plus, l'ilméniate de soude est un peu soluble dans de l'eau chargée d'hydrate de soude, tandis que le niobate de soude y est tout à fait insoluble.

Nous ne pouvons suivre ici cette discussion dans ses détails, non plus que suivre l'auteur dans les nombreuses observations qu'il a faites relativement aux dérivés du niobium et du tantale.

Sur l'essence d'Heracleum spondylium et quelques

dérivés octyliques; par M. W. Mœslinger (1). — En 1869 (voir ce recueil, t. IX. p. 396), M. Zincke a reconnu que l'essence de semences de panais est formée pour la plus grande partie par un mélange de deux éthers d'un alcool octylique, l'éther acétique et l'éther caproïque. Un peu plus tard des travaux de MM. Schorlemmer, Franchimont et Zincke et Van Renesse ont établi que cet alcool octylique est un alcool primaire (2).

M. Mœslinger ayant eu à sa disposition plusieurs kilogrammes de matière première, a repris cette étude et a constaté que l'essence de panais renferme plusieurs autres éthers mélangés aux précédents : du butyrate d'éthyle, du butyrate d'hexyle, des caproates, caprates et laurates d'octyle, mais pas de butyrate d'octyle.

Dans la préparation de l'essence, on obtient une plus grande quantité de produit par la distillation des fruits mûrs et anciennement récoltés que par celle des fruits nouveaux et peu mûrs.

L'alcool octylique primaire peut être obtenu facilement par saponification des éthers constituant l'essence. L'auteur a étudié quelques-uns de ses dérivés.

L'éther iodhydrique, l'iodure d'octyle bouillant à 220°, est accompagné de divers produits de réactions secondaires lorsqu'on le prépare par l'action de l'iode et du phosphore sur l'alcool. Il est alors mélangé surtout d'octylène et d'éther octylique. Pour l'avoir pur on chauffe à 100° en vase clos de l'alcool octylique saturé d'acide iodhydrique.

L'octylène, $C^{16}H^{16}$, bout entre 122° et 123°. On le sépare par distillation fractionnée et on le rectifie d'abord sur de la baryte, puis sur du sodium. Son odeur est agréable et vive, sa densité est 0,7217 à 17°.

L'éther octylique, $C^{16}H^{17},C^{16}H^{17}O^{2}$, prend naissance par réaction de l'alcool sur l'éther iodhydrique. C'est un liquide oléagineux, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans le même véhicule chaud et dans l'éther. Il bout à 281°. On l'obtient par

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1050.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 822. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 80.

la réaction indiquée ci-dessus ou par celle de l'iodure d'octyle sur l'alcool octylique sodé.

Par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alcool octylique sodé on obtient l'*éther mixte éthyloctylique* bouillant à 183°. C'est un liquide mobile, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur agréable. Sa densité à 17° est 0,794.

L'*éther sulfhydrique neutre*, $(C^{16}H^{17})^2S^2$, s'obtient au moyen du chlorure d'octyle mis en contact avec une solution alcoolique de sulfure de potassium neutre. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, miscible à l'éther en toutes proportions. Il bout à 210°, en s'altérant. Il se combine aux sels de mercure comme les autres éthers sulfhydriques.

L'*acide octylsulfurique* se forme quand on fait digérer quelque temps un mélange d'alcool et d'acide sulfurique concentré. Quand on neutralise le produit de la réaction par du carbonate de baryte, après filtration et concentration à basse température on obtient l'octylsulfate de baryte, sel peu soluble dans l'eau, qui cristallise en grandes lames nacrées, décomposables dès 100° et ne contenant pas d'eau de cristallisation. Le sel de potasse est très-soluble dans l'eau.

L'*octylphosphine* a été préparée par la méthode de M. Hofmann. On chauffe en vases clos vers 180° pendant quatorze heures un mélange de 10 grammes d'iodure de phosphonium 15 grammes d'alcool octylique et 2gr,5 d'oxyde de zinc. Après purification, c'est un liquide limpide, mobile, réfringent, doué d'une odeur des plus déagréables et stupéfiantes. L'octylphosphine bout vers 185°. Elle se combine à l'acide iodhydrique, mais non aux autres acides. Ses réactions sont analogues à celles des autres phosphines primaires, mais généralement moins prononcées.

Sur la vératrine; par MM. E. Schmidt et Koeppen (1). — Les différents auteurs qui se sont occupés de la vératrine ont donné relativement à cette base importante des résultats assez peu concordants. M. Merk ayant préparé à l'état cristallisé le chlorure double d'or et de vératrine et l'ayant analysé, a trouvé pour la vératrine elle-même la formule $C^{64}H^{52}Az^2O^{16}$ (2).

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1115.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XVC, p. 200.

Plus tard, M. Weigelin a donné pour le même corps (1) une formule très-différente $C^{104}H^{172}Az^{2}O^{30}$, tellement différente qu'elle correspond à un corps presque deux fois moins riche en azote. De plus, tandis que pour M. Merk la vératrine est une base monoacide, pour son contradicteur elle est biacide; MM. Schmidt et Kœppen ont cherché l'explication de ces divergences.

Ils ont étudié d'abord la *vératrine cristallisée* préparée d'après les indications de M. Merk, soit directement en partant des semences de cévaville, soit en traitant la vératrine du commerce. Cristallisée dans l'alcool, on peut l'obtenir en beaux cristaux, tantôt sous forme d'aiguilles concentriques, tantôt sous forme de masses compactes. Ces cristaux, d'abord limpides, deviennent opaques sans que ce phénomène corresponde à une diminution de poids, sans perte d'eau par conséquent. Ils fondent à 205°. Leur analyse a donné les résultats suivants :

	Schmidt et Kœppen.	Merk.	Weigelin.
C	64,63	64,81	64,42
H	8,68	8,70	8,7
Az	2.66	5,5	2,90

Les auteurs proposent la formule $C^{64}H^{50}AzO^{18}(C^{64}H^{51}AzO^{18}?)$ comme représentant bien les résultats obtenus. D'ailleurs, tous ces résultats sont concordants, sauf celui indiqué par M. Merk pour l'azote. Le chlorure double d'or et de vératrine cristallise très-bien. Son analyse conduit à la formule $C^{64}H^{50}AzO^{18}$, $HCl + AuCl^{3}$. Le sel double de platine constitue un précipité peu cristallin $C^{64}H^{50}AzO^{18}$, $HCl + PtCl^{2}$. Le sel double de mercure $C^{64}H^{50}AzO^{18}$, $HCl + 2HgCl$ est cristallin. L'acide picrique donne avec la vératrine des précipités jaunes n'ayant pas une composition constante. Le sulfate et le chlorure n'ont pu être obtenus cristallisés.

M. Weigelin avait déjà observé plusieurs *modifications isomériques de la vératrine*. Une solution froide de sel de vératrine n'est précipitée qu'incomplètement par l'ammoniaque; de plus, le précipité insoluble obtenu, étant lavé longtemps avec de

(1) *Dragendorff, Beitrage z. gericht. Chemie,* 1872, p. 94.

l'eau, s'y dissout peu à peu en donnant une liqueur se troublant par l'ébullition. La vératrine existe donc sous deux états différents : elle peut être soluble dans l'eau ou insoluble. Ces deux modifications s'observent facilement pendant les différentes opérations de la préparation de la vératrine. La solution aqueuse de la vératrine, évaporée à froid dans le vide, donne la modification soluble sous forme d'une masse amorphe présentant la même composition que la vératrine cristallisée. La transformation de la vératrine soluble en vératrine insoluble, qui s'effectue sous l'influence de la chaleur, peut également être déterminée par l'action d'autres agents, les acides notamment : les sels de vératrine ne présentent en effet aucune différence quand ils ont été préparés par l'une ou l'autre modification de l'alcali; dans les deux cas la vératrine insoluble se précipite sous l'influence de l'ammoniaque.

La vératrine pure du commerce renferme une matière résineuse que M. Weigelin a considérée comme de la vératrine soluble. D'après les nouvelles recherches, elle présente des caractères différents. Toutefois elle est accompagnée le plus souvent d'un peu de vératrine soluble. La matière résinoïde, parfois très-abondante dans certains échantillons, serait une troisième modification de la vératrine, modification amorphe et insoluble. Cette vératrine amorphe et insoluble se conduit au contact de l'eau froide comme la vératrine cristallisée, elle redevient soluble. Elle peut être isolée par des traitements à l'alcool faible et précipitation par l'eau.

La vératrine ordinaire du commerce, étant un mélange des trois modifications isomériques d'un même corps, doit présenter une composition constante, quelles que soient les proportions du mélange. C'est ce que les analyses des auteurs ont constaté. Ce résultat est contraire à diverses observations antérieures. Les divers échantillons commerciaux examinés étaient d'ailleurs entièrement solubles dans l'éther, et ne cédaient à l'eau bouillante que des traces insensibles de substance ; ils étaient donc exempts de sabadilline et de sabatrine.

UNION SCIENTIFIQUE DES PHARMACIENS DE FRANCE.

(Suite.)

Note sur la quercétagétine, principe colorant jaune de la fleur des Tagetes, communément appelés œillets d'Inde, famille des Synanthérées; par MM. Latour et Magnier de la Source.

Sous le nom de quercétagétine, nous désignons le principe immédiat jaune et cristallisé qui existe dans les fleurs des diverses variétés de *Tagetes*, petite tribu des composées, communément appelés œillets d'Inde. C'est particulièrement dans la variété dite *Tagetes patula* que ce principe se trouve en plus grande abondance; elle est très-florifère et forme dans les jardins des bordures d'un effet agréable; sa culture exige une exposition au midi.

En adoptant le nom de *quercétagétine*, nous avons pour but de rappeler tout à la fois l'origine du produit et l'espèce chimique à laquelle il appartient.

En effet, sauf quelques différences, la quercétagétine possède tous les caractères chimiques de la quercétine que l'on sait exister, soit à l'état libre dans les fleurs de quelques végétaux, soit à l'état de conjugaison avec des sucres de différente nature, et dans ce dernier cas on a considéré ces produits immédiats comme des glucosides en leur donnant divers noms rappelant leur origine, tels que : quercitrin, rutine, mélétine, robinine, thuyine.

Le point de départ de l'étude de la quercétine est le travail de M. Chevreul sur le bois de Quercitron, bois jaune dans lequel cet illustre chimiste a découvert un principe neutre, auquel il a donné le nom de *quercitrin*, et dont Rigaud a obtenu le dédoublement en sucre et en un autre corps qu'il a nommé *quercétine*.

Ce dédoublement s'opère sous l'influence de l'eau et de l'acide sulfurique étendu à la température de l'ébullition. Plus tard, Hlasiwetz a démontré que le sucre obtenu dans cette réac-

tion est un isomère de la dulcite, et il lui a donné le nom d'*isodulcite*, tout en conservant au principe coloré en jaune citron le nom de *quercétine*.

La découverte d'autres produits immédiats susceptibles d'éprouver ce dédoublement et de donner de la quercétine, a conduit Hlasiwetz et ses collaborateurs à admettre qu'il fallait ranger ces produits dans le même groupe en leur attribuant le nom de *quercitrins*, ne différant du quercitrin découvert par M. Chevreul que par la nature du sucre obtenu, et dont il importait de bien caractériser les propriétés.

Tout récemment, 1876 (1), un chimiste anglais, M. Lœwe, reprenant l'étude du Quercitrin, a cherché à opérer son dédoublement sans faire intervenir l'acide sulfurique dilué. A cet effet, il a maintenu dans des tubes scellés à la température de + 110° centigrades, et pendant douze jours, du quercitrin et de l'eau. M. Lœwe a obtenu de la quercétine sans traces de sucre.

Cette expérience mérite d'être répétée, car elle trouble les idées acquises sur les quercitrins, ou il faudrait admettre que l'isodulcite a subi une transformation qui a échappé à l'auteur de cette intéressante étude.

Nous avons dit que Hlasiwetz considérait les produits immédiats susceptibles de se dédoubler en quercétine et sucre, comme des produits identiques différant seulement par la nature du sucre; nous sommes tentés d'ajouter que les quercétines présentent également des différences notables, quoique conservant les propriétés fondamentales de la quercétine du quercitrin extrait du bois de quercitron, et qui a été prise pour type.

La quercétagétine, dont nous allons décrire la préparation, semble confirmer cette manière de voir.

On a constaté la présence de la quercétine libre dans quelques fleurs, mais s'est-on bien assuré que la forme cristalline, la solubilité dans l'alcool à 60° et 85° sont identiques. Nous devons dire que, pour mieux étudier la quercétagétine, nous avons préparé la quercétine du bois de quercitron par le dédoublement du quercitrin bien purifié, de la quercétine de la rutine, et

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. — 2° semestre, t. XXVI, p. 217, 218.

nous avons reconnu que ces quercétines diffèrent notablement dans leurs propriétés physiques; leur solubilité dans l'alcool à 60° bouillant est également différente.

QUERCÉTAGÉTINE.

Sa préparation. — Avant d'arrêter une marche méthodique pour la préparation du produit, il importait de s'assurer si la fleur des *Tagetes* renfermait du quercitrin ou un principe analogue; pour atteindre ce but, nous avons traité la fleur sèche et réduite en poudre du *Tagetes patula* par l'eau d'abord, afin de dissoudre les principes solubles dans ce véhicule, nous y avons constaté une matière colorante rouge, du sucre, une matière colorante jaune, incristallisable, et non dédoublable par les acides, des sels, citrate de potasse, de la pectine. La poudre épuisée par l'eau a été séchée, pulvérisée de nouveau, traitée dans l'appareil de Payen, par le sulfure de carbone, pour isoler la cire qui existe en forte proportion dans cette fleur. La liqueur sulfo-carbonique a été distillée, et le résidu examiné n'a donné qu'une cire fortement colorée en jaune orangé sans traces de principes cristallisés.

Après ce traitement, la poudre séchée de nouveau et pulvérisée a été épuisée par l'éther anhydre, la liqueur éthérée distillée a donné un résidu jaune cristallisé retenant des traces de cire qu'on lui enlève par un traitement chloroformique; ces cristaux purifiés ont été dissous dans l'alcool à 85°, la solution alcolique précipitée par l'eau; la poudre cristalline recueillie sur un filtre, séchée et redissoute dans l'alcool à 60° bouillant, a laissé déposer des cristaux abondants et très-nets. Nous avons constaté que la totalité du principe colorant jaune existait encore en grande proportion dans la poudre épuisée par l'éther, aussi nous avons traité la poudre par l'alcool à 85° bouillant; la liqueur alcoolique précipitée par l'eau a donné une assez grande quantité d'un précipité coloré en jaune verdâtre, mélangé de quercétagétine, d'une petite quantité de cire et d'une résine rougeâtre. Nous avons cru un instant que ce précépité jaune verdâtre constituait un produit immédiat défini analogue au quercitrin, mais nous avons pu nous convaincre que c'était un mélange composé des éléments que nous indiquons plus haut.

Les cristaux bien purifiés nous ont donné une solution alcoolique dans laquelle nous avons constaté tous les caractères de la quercétine; dissous dans l'acide acétique à 10° bouillant additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique étendu, nous n'avons pu opérer son dédoublement en sucre et un nouveau produit; la liqueur acétique refroidie a laissé déposer les cristaux inaltérés de quercétagétine.

Cette première recherche nous a donné la marche à suivre pour opérer sur une quantité plus considérable de fleurs sèches et réduites en poudre, soit un kilogramme.

La poudre est placée dans un appareil à déplacement et épuisée par l'alcool à 85°; les liqueurs alcooliques réunies, on ajoute de l'eau, un cinquième environ du volume total, on distille, et après avoir retiré les quatre cinquièmes de l'alcool, on jette le résidu restant dans la cucurbite, et encore chaud, sur une toile préalablement mouillée; le résidu vert et pulvérulent est lavé à l'eau bouillante, ce lavage est long; lorsqu'il est terminé, on place la toile et le résidu sur des plaques de plâtre ou sur des briques, et on l'expose dans une étuve modérément chauffée afin de ne pas liquéfier la cire qui y existe dans de fortes proportions.

A l'état sec, ce produit est jaune verdâtre, il est plus dense que l'eau, sa composition est complexe; c'est un mélange de cire, de résine et de quercétagétine.

Pour effectuer la séparation de ces divers principes, on mélange ce résidu avec quatre fois son poids de sable quartzeux lavé et sec, et on le traite par le sulfure de carbone dans un appareil à distillation continue; la benzine et le chloroforme peuvent être employés; ce dernier dissolvant, si ce n'était son prix élevé, se prête très-bien à ce traitement. La marche de l'opération est très-régulière.

Lorsque les dissolvants passent sur la poudre sans se colorer, on retire la poudre de l'appareil, on la sèche et on la traite par l'alcool bouillant; à la liqueur on ajoute une petite quantité de charbon animal lavé et l'on filtre; on précipite la liqueur alcoolique par l'eau distillée, la quercétagétine se précipite, on recueille ce précipité sur un filtre; après dessiccation, on le redissout de nouveau dans l'alcool à 85° bouillant, on ajoute une nouvelle quantité de charbon, on filtre bouillant et l'on fait éva-

porer la liqueur alcoolique dans une capsule de porcelaine en ajoutant peu à peu de l'eau distillée; lorsque les quatre cinquièmes de l'alcool sont évaporés, il se forme un volumineux précipité que l'on recueille sur un filtre, et on le lave avec de l'eau distillée bouillante; ce précipité est rapidement essoré sur du papier à filtrer, et redissous dans quatre à cinq parties d'alcool à 60° bouillant; par refroidissement il se sépare une grande quantité de cristaux jaunes, il reste une proportion de cristaux sur le filtre que laisse déposer la liqueur alcoolique bouillante et saturée. On sépare finalement les cristaux de la liqueur alcoolique abandonnée au repos pendant vingt-quatre heures.

Si l'on précipitait les eaux mères par l'eau, on pourrait encore recueillir de la quercétagétine, mais moins pure.

Le traitement par le charbon est indispensable, et le seul moyen d'obtenir la quercétagétine dans un état de pureté aussi parfait que possible; cet état est caractérisé par l'absence absolue de la zone rougeâtre que l'on remarque sur les bords de la capsule dans l'évaporation d'une solution alcoolique de quercétagétine qui n'est pas pure.

Si l'on compare les réactions de la quercétagétine en solution alcoolique avec celles de la quercétine obtenue par dédoublement du quercitrin, extrait du bois de quercitron, on constate qu'elles sont identiques, mais la forme cristalline des deux produits est très-différente, la solubilité dans l'alcool à 60° bouillant n'est pas la même, et tandis que la quercétine ne cristallise pas dans l'alcool à 85°, la quercétagétine se dépose sous forme de cristaux feutrés, très-nets, d'une solution alcoolique bouillante.

La quercétagétine soumise à l'action d'une température de + 120° perd 11,5 p. 100 d'eau, absolument comme la quercétine, ainsi que l'a constaté Hlasiwetz.

Maintenue à la température de + 190° à 200°, elle ne change pas de poids.

Une première analyse, exécutée par notre ami M. Cazeneuve au laboratoire de chimie biologique de la Faculté de médecine, a donné, pour la quercétagétine, des nombres qui conduisent à la formule $C^{27}H^{22}O^{14}$, le produit étant séché à + 200°, terme auquel il ne perd plus d'eau.

Hlasiwetz assigne à la quercétine hydratée $C^{27}H^{18}O^{12}, H^{2}O$, et à la quercétine chauffée à $+200^{\circ}$ la formule $C^{27}H^{18}O^{12}$. En comparant cette dernière avec celle de la quercétagétine séchée à 200°, on voit qu'elle diffère par deux molécules d'eau, et comme ces deux molécules ne peuvent être éliminées à la température de $+200^{\circ}$, on peut conclure qu'elles font partie intégrante de la quercétagétine.

Il nous paraît, dès lors, très-probable que les quercétines obtenues par différents chimistes, ne sont pas toutes identiques dans leur constitution moléculaire. Nous nous proposons, M. le Dr Magnier de la Source et moi, de vérifier cette première analyse et de contrôler l'assertion de M. Lœwe, relativement à l'action de l'eau en tubes scellés sur le quercitrin.

Contributions à l'étude des nitrates de bismuth; par M. Yvon.

On donne pour le nitrate acide de bismuth, celui qui provient de la dissolution du bismuth dans l'acide azotique, un assez grand nombre de formules différentes dont les principales sont :

$Bi^2O^3,3AzO^5 + 10$ aq.,
$BiO^3,3AzO^5 + 10$ aq. (Gerhardt et Chancel),
$BiO^3.3AzO^5,3$ aq. (Wurtz, chimie),
$Bi^2O^3.3AzO^5,10HO$ (Regnault),
$BiO^3.3AzO^5,3HO$ (Malagutti),
$BiO^3.3AzO^5,9HO$ (Gmelin),
$BiO^3,3AzO^5,3HO$ (Soubeiran),
1/2 $Bi^2O^3.3AzO^5$,4 1/2 à 5HO (Wurtz, Dict.),
$BiO^3,3AzO^5,3HO$ (Thenard),
$BiO^3,3AzO^5,9HO$ (Will),
$BiO^3,3AzO^5$, avec l'acide fumant (Berzélius),
$BiO^3,3AzO^5,17HO$ avec l'acide ordinaire,

différant toutes par la proportion d'eau qui varie de 3 et 17 équivalents.

Ces divergences m'ont engagé à faire les quelques recherches qui suivent :

Le nitrate obtenu par l'action de l'acide azotique sur le bismuth peut cristalliser dans deux conditions différentes :

Action d'AzO^5 sur Bi = { Cristallise dans un excès d'acide. / Cristallise sans excès d'acide, avec du métal non attaqué.

On peut enfin concentrer l'eau qui a servi à faire un dedoublement et qui retient, disent quelques auteurs, un sel acide.

J'ai analysé ces trois sels, et voici les méthodes que j'ai adoptées.

Bismuth. — Dosé à l'état d'oxyde de bismuth par calcination, puis à l'état métallique par réduction de l'oxyde par le cyanure de potassium, et quelquefois par voie humide (précipitation par HS).

Acide azotique. — 1° Dans quelques cas par oxydation du protochlorure de fer (résultats peu comparables);

2° A l'état d'azotate de baryte, puis du sulfate de la même base, toutefois j'ai modifié la méthode de Luddecke qui consiste à décomposer le nitrate de bismuth par la baryte caustique; à saturer l'excès de cette dernière par un courant d'acide carbonique; filtrer et la précipiter par un sulfate alcalin; il est assez difficile de saturer exactement toute la baryte, et dans les nombreuses manipulations il y a toujours des erreurs.

J'ai décomposé à l'ébullition par le carbonate de baryte récemment précipité; la réaction se fait très-bien et l'on supprime ainsi une partie des opérations précédentes; j'ai également décomposé le nitrate par du carbonate de chaux récemment précipité et ensuite dosé la chaux dissoute en la précipitant à l'état d'oxalate.

Eau. — A été dosée directement au-dessous de 100 par un procédé que j'indiquerai plus tard, puis par différence au-dessus de 100° en chassant, à la fois, l'eau et l'acide azotique et tenant compte de ce dernier par le calcul.

Le sel de bismuth cristallisé dans les trois conditions différentes que j'ai énumérées présente la même composition; il cristallise en prismes doublement obliques.

Voici la moyenne de la série la plus exacte :

$BiO^3 = 47{,}44$ $AzO^5 = 32{,}67$ $HO = 19{,}89$.

Correspondant à	BiO^3	47,44	— :	234	=	60,5	=	6
	AzO^5	32,67	— :	54	=	20,27	=	2
	HO	19,89	— :	9	=	200,9	=	209

Théorie avec les formules approchantes.

$BiO^3,3AzO^5$ 10,HO		$BiO^3,3AzO^5$ 11,HO		$BiO^3,3AzO^5$ 12,HO.	
BiO^3	= 48,148	BiO^3	= 47,276	BiO^3	= 46,424
$3AzO^5$	= 33,333	$3AzO^5$	= 32,727	$3AzO^5$	= 32,142
10 HO	= 18,518	11 HO	= 20	12 HO	= 21,428
	99,999		100,003		99,994

J'ai vérifié le fait important sur lequel je reviendrai plus tard avec détails, que même au-dessous de 100°, ce sel dégage de l'acide azotique en même temps que de l'eau; en chauffant plus fort (140°), on peut dégager une partie de l'acide azotique (sans vapeurs rutilantes) et il reste un nitrate que nous étudierons plus tard; ce nitrate est lui-même décomposé par une chaleur plus intense; il reste de l'oxyde de bismuth et la dernière partie de l'acide azotique se dégage à l'état de vapeurs rutilantes.

Sous-nitrates de bismuth. — Les formules données sont encore plus différentes que celles des nitrates précédents; voici les principales :

BiO^3AzO^5,HO — premier précipité (préparation classique).
$Bi^2O^3,3AzO^5 + 2Bi^2O^3 + 3aq.$
$BiO^3AzO^5,2HO$ (Wurtz, chimie).
$BiO^3,AzO^5,2HO + 2AzO^5,7HO$ (Will).
$3BiO^3,2AzO^5 = BiO^3,AzO^5 + 2BiO$ (Berzelius).
$BiO^3AzO^5,2HO$ (Soubeiran).
BiO^3,AzO^5,HO (Wurtz, Dict.).
$BiO^6 2AzO^5 = BiO^3, 2AzO^5 + 3BiO$ (Philipps).
BiO^3,AzO^5,HO (Ritter).

Autres sels obtenus par l'action de l'eau ou de la chaleur.

$Bi^2O^3,Az^2O^5, + aq.$
$5Bi^2O^3 5AzO^5,9HO.$
$6Bi^2O^3 5AzO^5,9HO.$
$4Bi^2O^3 3AzO^5,9HO.$
$4Bi^2O^3 3AzO^5,12HO.$
$2Bi^2O^3 AzO^5.$
$4Bi^2O^3 AzO^5,3HO.$
$5Bi^2O^3 AzO^5.$

Pour me rendre compte de toutes ces formules, j'ai d'abord

préparé le sous-nitrate par le procéde classique en opérant le dédoublement dans seize parties d'eau, conditions qui donnent le rendement maximum. J'ai pris pour point de départ le nitrate acide bien cristallisé $BiO^3 3AzO^5, 11HO$.

J'ai ensuite effectué les lavages toujours avec la même quantité d'eau (2 litres correspondant à seize fois le poids du sel employé) en faisant durer chaque lavage le même temps (vingt-quatre heures).

A chaque opération je prélevais une portion du précipité afin de la soumettre à l'analyse. Cette analyse n'a été faite qu'un mois après la préparation, tous ces précipités successifs ayant été conservés dans le même endroit afin de ne conserver que la proportion d'eau normale.

J'ai dosé directement le bismuth et l'eau; l'acide azotique par différence :

Composition des précipités après seize lavages successifs.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
HO. . .	3.70	2.35	2.38	2.42	1.62	2.23	2.22	1.50	2.56	2.25	3.	2.46	3 33	2.57	2.48	2.50
BiO^3. .	79.11	80.06	80.12	81.23	81.34	82.55	83.50	84.0.	85.79	86.73	87.91	89.70	89.68	89.00	88.50	87.60

$BiO^3 = 78.64$ $11, BiO^3 = 89.17$

$AzO^5 = 18.30$ $5, AzO^5 = 7.91$

$HO = 3.05$ $11, HO = 2.90$

99.98

$11BiO^3, 5AzO^5, 11HO = 5BiO^3AzO^5, 6BiO^3, 11HO.$

Nous signalons le premier précipité et celui qui provient des 12e, 13e et 14e lavages et dont nous avons détaillé la formule.

Le premier précipité correspond assez bien à la formule généralement adopté BiO^3, AzO^5, HO. On comprend qu'il est très-difficile d'obtenir ce sel dans un état de pureté complet, puisqu'on ne peut le débarrasser des *eaux mères* par un lavage, mais seulement par des compressions successives. Pour bien établir sa formule j'en ai préparé de cristallisé, ce qui n'offre aucune difficulté, vu la grande tendance du sous-nitrate de bismuth à affecter la forme cristallisée. J'en ai obtenu en cristaux de deux grosseurs différentes :

1° En suivant le procédé classique et en laissant plusieurs

mois le précipité en contact avec l'eau de lavage au bout du cinquième lavage;

2° En dédoublant le sel acide par l'eau (seize fois son poids) et en laissant le précipité en contact sans aucun lavage pendant deuxmois.

Le sous-nitrate obtenu dans ces deux conditions est le même ; même forme cristalline et composition chimique identique, seulement les cristaux obtenus dans la seconde opération sont infiniment plus volumineux.

La moyenne d'un très-grand nombre de déterminations est la suivante :

$$BiO^3 = 80,11; AzO^5 = 18,70, HO = 1,50.$$

		Théorie.	Trouvé.
Ce qui correspond à la formule $BiO^3,AzO^5,1/2HO$	BiO^3 =	79,86	80,11
	AzO^5	18,58	18,70
	HO	1,55	1,50

Formules approchantes BiO^3,AzO^5.	$BiO^3 = 81,25$	BiO^3,AzO^5,HO	$BiO^3 = 78,64$
			$AzO^5 = 18,30$
	$AzO^5 = 18,75$		$HO = 3,05$

Les cristaux sont très-réguliers et brillants, ils sont doublement obliques ; ce sont des prismes à base rhombe. M. Des Cloizeaux a eu l'obligeance d'en faire la détermination qui est très-difficile vu la petitesse des cristaux ; je lui présente ici mes respectueux remercîments.

Dans la lumière polarisée, l'extinction paraît se faire parallèlement à l'arête *mh* ; le plan des axes optiques est parrallèle à cette arête et très-oblique à *h*. Les axes sont très-écartés dans l'air.

Les principaux angles de la forme primitive sont :

$$mt = 122°,40$$
$$pm = 123°,35$$
$$pt = 112°,52$$

Ces cristaux perdent leur eau vers 105° et leur acide vers 260°. Il reste de l'oxyde de bismuth BiO^3 qui est jaune orangé à chaud et devient jaune serin par refroidissement; quelques cristaux ne se modifient pas par le refroidissement et restent orangés. L'oxyde de bismuth ainsi préparé est cristallisé et paraît avoir conservé la forme des cristaux primitifs de l'azotate;

du moins les angles plans de *h* sont restés à 120° (?). Ce sel me paraît-être le nitrate normal de bismuth ; l'autre, le sel acide, serait une combinaison de ce sel avec de l'acide azotique, combinaison définie, cristallisée, mais assez instable et dans laquelle l'acide azotique existerait sous deux formes :

1° L'une combinée avec l'oxyde de bismuth et formant le nitrate normal, insoluble dans l'eau.	BiO^3,AzO^5, 1/2HO
2° L'autre servant à former avec ce nitrate un sel soluble et pouvant en être séparée par des moyens physiques.	$2AzO^5$,10,1/2HO
	$BiO^3,3AzO^5$,11 HO

Tous les moyens que l'on emploie pour enlever cet excès d'acide azotique conduisent au même résultat final, l'obtention du sel $BiO^3AzO^5$1/2HO ; nous allons passer en revue quelques-uns de ces moyens.

1° *Chaleur.* — Cette action est très-curieuse si l'on chauffe le nitrate acide au-dessous de 100° ; vers 80 par exemple il perd et de l'eau et de l'acide azotique qui se dégage à l'état de vapeurs incolores et par conséquent sans décomposition, et au fur et à mesure il se précipite une poudre blanche. On réalise cette expérience de la manière suivante :

Dans un gros tube à essai on place le nitrate acide grossièrement pulvérisé et l'on maintient ce tube verticalement dans un bain-marie à 100° ou pour aller plus vite dans un bain d'huile chauffé vers 120° ; à mesure que l'eau et l'acide s'évaporent, le sel devenu insoluble se dépose. Lorsque la moitié ou le tiers du nitrate acide a été décomposé, on arrête l'expérience et on laisse refroidir ; le nitrate acide non décomposé ne tarde pas à cristalliser en longues aiguilles soyeuses ; on brise le tube à l'endroit de séparation des deux sels et l'on procède à leur analyse.

1° *Sel surnageant et cristallisé en longues aiguilles :* fume à l'air parce qu'il dégage d'abondantes vapeurs d'acide azotique incolore (ce serait le sel très-acide provenant du dédoublement par l'eau si ce sel existait). Au bout d'un certain temps ce sel exposé à l'air ne fume plus ; évidemment l'acide azotique qui le souillait s'est évaporé. Je l'ai comprimé entre des doubles de papier à filtrer jusqu'à parfaite dessiccation ; il renferme une

quantité d'oxyde de bismuth égale à 47,33 p. 100, c'est donc bien le sel, BiO^3, $3AzO^5$, 11HO : le nitrate acide primitif non décomposé.

2° Sel précipité blanc opaque en cristaux microscopiques (prismes).

Ici se présentait une grande difficulté pour l'analyse ; ce sel est souillé par le précédent qui lui a servi d'eau mère, et que l'on ne peut enlever par des lavages à l'eau. Ce liquide décomposerait en effet le nitrate acide et le sous-nitrate acide produit viendrait s'ajouter au précipité que l'on veut examiner. J'ai eu recours à l'artifice suivant, basé sur une propriété de la glycérine signalée par MM. Conroy et Williams. Si l'on dissout du nitrate acide dans la glycérine, on peut ensuite étendre d'eau impunément sans qu'il y ait de dédoublement. J'ai en conséquence délayé le précipité dans la glycérine, puis lavé à l'eau.

Ce sel renferme 80,15 p. 100 d'oxyde de bismuth et 1,47 d'eau ; c'est donc toujours le sous-nitrate cristallisé BiO^3AzO^5, 1/2HO. Par l'action de la chaleur il donne comme le précédent un oxyde de bismuth cristallisé affectant la forme du sel primitif (?).

Si au lieu d'arrêter la décomposition du nitrate acide cristallisé comme je viens de le dire, on prolonge plus longtemps l'action de la chaleur, tout l'acide en excès disparaît et il reste pour résidu le sous-nitrate dont la teneur en oxyde a été trouvée de 80,50 p. 100 au moment de sa préparation, mais qui retombe bientôt à 80 p. 100 lorsqu'il a absorbé un peu l'humidité de l'air. Le rendement est théorique ; si l'on décompose par la chaleur un poids connu de nitrate acide, on obtient un poids de sous-nitrate équivalent.

Action des carbonates terreux. — Au lieu d'enlever l'acide azotique par la chaleur, on peut le neutraliser par une quantité équivalente d'un carbonate terreux ; il se précipite encore du sous-nitrate du bismuth amorphe.

Avec le carbonate de chaux on prend :

Nitrate acide cristallisé de bismuth.	100
Carbonate de chaux.	19,84

On broie les deux sels dans un mortier de verre, on délaye avec une quantité d'eau on jette sur un filtre, l'azotate de chaux s'écoule, on lave et l'on obtient un sous-nitrate très-blanc, très-léger et donnant à l'analyse 80,08 p. 100 d'oxyde de bismuth.

Action de l'eau. — Le dédoublement des sels de bismuth par l'eau serait un phénomène du même ordre que ceux que nous venons d'étudier.

Quand on traite du nitrate acide de bismuth par quinze à seize fois son poids d'eau, ce liquide dissout l'acide azotique non combiné et il se dépose du sous-nitrate, mais pas tout, car ici l'acide azotique, bien que dilué par l'eau, n'est point enlevé (comme par l'action de la chaleur) ou neutralisé (carbonate de chaux) et il redissout ou retient en dissolution une quantité de sous-nitrate proportionnelle à la quantité d'acide nitrique séparée, c'est-à-dire à la quantité d'eau avec laquelle le sel a été mis en contact. Le dédoublement du sel de bismuth par l'eau ne donne donc point un sel plus acide, et en concentrant cette eau on fait cristalliser un sel qui a exactement la formule indiquée plus haut.

Cette théorie explique pourquoi dans le procédé classique on obtient un rendement variable suivant la quantité d'eau dans laquelle on fait l'affusion du sel de bismuth. On sait que si l'on fait cette affusion dans une quantité d'eau considérable, il n'y a plus de dédoublement ou plutôt le sel précipité se redissout; j'ai fait cette expérience et j'ai constaté qu'au bout d'un mois environ il se précipitait des petits cristaux prismatiques droits très-réguliers et transparents. En opérant sur 6 à 8 grammes de nitrate précipités dans 2 litres d'eau j'ai obtenu environ 6 grammes de ces cristaux; ils renferment encore 80 p. 100 d'oxyde de bismuth.

Ce sont des primes droits dont l'angle à la base est de 90 p. 100, décomposables par la chaleur en oxyde affectant toujours la même forme cristalline.

Ces diverses expériences peuvent expliquer la variation des formules données par les auteurs qui se sont occupés des sels de bismuth; chacun d'eux a dû avoir entre les mains un produit différent.

1° *Pour les sous-nitrates* la composition du sel varie suivant

le nombre de lavages qu'on lui aura fait subir avant de le soumettre à l'analyse; il faudrait donc pour chaque formule indiquer le nombre de lavages qu'on a fait subir au sel et même la quantité d'eau employée. Il est facile de voir que je pourrais donner une grande quantité de formules différentes en se reportant au tableau du commencement. Mais il n'y a qu'un seul sous-nitrate cristallisé, indécomposable par l'eau et répondant à la formule.

$$BiO^3,AzO^5,1/2HO.$$

2° *Pour les nitrates acides.* — Ici encore les causes de divergence d'analyse sont tout aussi nombreuses. Nous avons vu avec quelle facilité l'acide azotique non combiné peut s'enlever, et par conséquent varier en quantité; il n'y a donc rien d'étonnant que les sels qui ont servi aux analyses aient eu une teneur un peu différente en acide azotique et en eau : de là une grande variation dans la formule à cause de l'équivalent élevé du bismuth relativement à celui de l'eau.

J'ai pris pour l'analyse le sel parfaitement cristallisé et desséché par le battage au marteau entre plusieurs doubles de papier joseph et ne perdant plus rien sous une cloche en présence de la potasse caustique. Le dosage de l'eau surtout présente de grandes difficultés; il n'est pas possible de le faire par l'action de la chaleur sans enlever en même temps l'acide, à moins de grandes précautions. J'ai réussi en chauffant à 45° dans un appareil spécial; en présence de la potasse caustique, j'ai obtenu le chiffre pour ainsi dire théorique 19,89; mais je me suis assuré qu'à une température de 130 à 140° toute l'eau et l'acide azotique non combiné à l'oxyde de bismuth s'évaporait et qu'il restait le sous-nitrate comme je l'ai indiqué plus haut.

J'ai trouvé comme moyenne de la perte d'eau et d'acide à cette température une proportion de 41,25.

Or si nous admettons comme formule de l'azotate acide BiO^3, $3AzO^5$, $11HO$ et l'azotate neutre $BiO^3,AzO^5 1/2HO$, il est facile par le calcul d'établir la perte d'eau et d'acide.

BiO^3	= 47,276	BiO^3	79,86
$3AzO^5$	= 32,727	AzO^5	18,58
$11HO$	= 20	$1/2HO$	1,55

(*La fin prochainement.*)

Extraction de la Quinamine du Cinchona succirubra; par M. le D[r] E. DE VRIJ.

La quinamine a été découverte par M. Hesse. Pour l'obtenir, voici le procédé que j'emploie : On prend 1 kilogramme de quinquina *succirubra* et un lait de chaux fait avec 250 grammes de chaux éteinte et 500 grammes d'eau. On mêle le quinquina et le lait de chaux fait avec le plus grand soin. On constate une élévation sensible de chaleur, qui est due à une oxydation de l'acide quinotannique sous l'influence de l'air et à la combinaison qu'il contracte avec la chaux. On laisse en contact jusqu'au lendemain en remuant de temps en temps pour aider à la transformation de l'acide quinotannique en rouge cinchonique.

Le lendemain, on sèche au bain-marie, la poudre est mise en contact avec 10 kilog. d'alcool à 95°. On fait bouillir quelques instants, et on laisse un peu refroidir. Le tout est alors introduit dans un long appareil à déplacement de forme cylindrique dont la douille est garnie de charpie de linge. Après avoir convenablement tassé la poudre qui reste, on la recouvre d'un diaphragme, et on lixivie par de nouvel alcool jusqu'à épuisement.

On ajoute alors aux liquides alcooliques de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour que la liqueur soit nettement acide. On laisse déposer 12 heures, afin de séparer le sulfate de chaux qui s'est produit aux dépens du quinate et du quinovate de chaux. Le lendemain on décante, on filtre et l'on distille jusqu'à ce que la liqueur soit ramenée à 500 ou 600 grammes. On les met dans une capsule et l'on évapore au bain-marie pour chasser tout l'alcool, mais en remplaçant l'eau qui s'évapore, et l'on étend la liqueur d'eau distillée de manière à en avoir en tout 2,000 grammes. On sature à l'ébullition par une liqueur étendue de soude caustique, et, quand elle est très-faiblement alcaline, on ajoute 40 grammes de tartrate double de potasse et de soude. Il se forme de suite un très-abondant précipité presque cristallisé et renfermant les tartratres de quinine et de cinchonidine qui sont peu solubles dans l'eau. On jette le précipité

sur un filtre et on le lave; les eaux mères sont évaporées à 250 grammes; on ajoute 500 centimètres cubes d'éther à 65°, puis un excès de soude caustique; on agite souvent le mélange, on décante l'éther qui est remplacé à deux reprises. La cinchonine reste indissoute.

Les liqueurs éthérées sont distillées; le résidu contient la quinamine, l'alcaloïde amorphe et un peu de cinchonine dissoute par l'éther. On traite d'abord à froid, puis à chaud par 60 grammes environ d'alcool étendu (parties égales d'alcool à 95° et d'eau distillée). La cinchonine ne se dissout pas. Par refroidissement, la quinamine se dépose en longues aiguilles analogues aux cristaux de sulfate de quinine. S'il se dépose en même temps de l'alcaloïde amorphe sous forme poisseuse, on ajoute un peu plus d'alcool, de manière à le maintenir en solution.

La quinamine dévie à droite le plan de polarisation de la lumière. Son pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D est égal à $+104°$. Sa formule, d'après M. Hesse, est $C^{40}H^{26}Az^2O^4$. Elle contiendrait donc 2 équivalents d'hydrogène de plus que la quinidine.

La quinamine ne se colore pas en vert par le chlore et l'ammoniaque, mais elle a deux propriétés qui permettent facilement de la caractériser :

1° Le chloroplatinate de quinamine est très-soluble dans l'eau, de sorte que les sels de quinamine ne donnent aucun précipité par le chlorure de platine, à moins qu'ils ne soient en solution concentrée.

2° Le chlorure d'or précipite la quinamine, mais la combinaison d'or est rapidement réduite, et la liqueur se colore en rouge pourpre.

(*La fin au prochain numéro.*)

Le Gérant : **Georges MASSON.**

Paris — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Sur la loi des volumes de Gay-Lussac; réponse à M. H. Sainte-Claire-Deville; par M. A. Wurtz.

Dans sa dernière communication (1), M. H. Sainte-Claire-Deville fait remarquer que nous « comprenons différemment ce que nous appelons la loi des volumes de Gay-Lussac ». Cela est certain. Nous différons complétement. J'ai toujours pensé, quant à moi, que les lois de Gay-Lussac expriment les relations qui existent, premièrement entre les volumes des gaz qui se combinent, et secondement entre le volume des gaz composants et celui du gaz qui résulte de la combinaison. C'est à cette loi fondamentale en chimie, et qui est l'expression de faits découverts par Gay-Lussac, que notre éminent confrère a fait allusion récemment. Aujourd'hui il semble que ce soit autre chose : « La loi de Gay-Lussac, dit-il, nous donne la relation « qui existe entre les poids équivalents et les volumes à l'état « gazeux des matières qui se combinent. » M. Deville développe cet énoncé dans les lignes qui suivent. Gay-Lussac a énoncé sa loi dans les « termes simples et exacts » que j'ai rappelés plus haut. Je sais bien que notre grand chimiste a fait remarquer qu'il existe une relation entre les densités des corps simples à l'état de gaz ou de vapeur et leurs équivalents, et cette relation simple découle évidemment de la simplicité des rapports suivant lesquels les gaz se combinent. Plus tard il a exprimé cette relation en disant que les poids des dernières particules, c'est-à-dire les poids atomiques, étaient proportionnels aux densités, ce qui revient à dire que volumes égaux des gaz ou des vapeurs des corps simples renferment le même nombre de « dernières particules » ou d'atomes. Cet énoncé est inexact; car on sait que le phosphore et l'arsenic, le mercure et le cadmium font, à cet égard, une exception trop importante pour pouvoir être négligée. On a donc abandonné cette formule et, considérant la proportionnalité qui existe entre les poids « des molécules » des corps composés et leurs densités à

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXVI, p. 49.

l'état de gaz ou de vapeur, on dit : « Volumes égaux des gaz et des vapeurs renferment le même nombre de molécules. » C'est Avogadro qui a dit cela le premier en 1811, et ce que nous appelons molécules aujourd'hui, il le nommait « molécules intégrantes », énonçant le premier cette idée que les molécules intégrantes des gaz simples sont formées d'un certain nombre de molécules élémentaires ou atomes.

C'est de l'histoire, cela, et M. Deville n'y changera rien. En 1814, Ampère a énoncé les mêmes idées. D'après lui, les « particules » (molécules) de chlore et d'hydrogène sont composées d'un certain nombre de « molécules » (atomes). Cette notion, que certains gaz simples sont formés par l'union d'atomes élémentaires de même nature, M. Dumas l'a énoncée de son côté, en disant que dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène les atomes de ces corps simples se coupent en deux. Nous disons aujourd'hui, d'après Gerhardt, que ce sont les molécules de chlore et d'hydrogène qui se coupent en deux, chacune d'elles étant formée de 2 atomes. C'est la même idée. Mais, dira-t-on, et M. Deville l'a dit dans la dernière séance, est-il possible que les atomes d'un seul et même corps simple puissent s'unir entre eux? Il faut pourtant l'admettre, car les faits le démontrent; l'ozone est une combinaison de l'oxygène avec l'oxygène, et M. Deville lui-même le reconnaît en écrivant sa formule O^3. De l'ozone il a judicieusement rapproché le soufre tel qu'il existe dans sa vapeur à 500°, et dont la condensation moléculaire répond à la formule S^6. Cela dit, il n'y a aucune difficulté à admettre que les molécules de phosphore et d'arsenic renferment 4 atomes, ces groupements atomiques ne pouvant être détruits aux températures auxquelles Mitscherlich, et après lui MM. Deville et Troost, ont déterminé la densité de vapeur de ces corps simples. Mais qui sait s'il en est ainsi à des températures plus élevées encore, par exemple à la température de l'étincelle électrique où ces éléments montrent des spectres de lignes lesquels semblent caractériser les éléments isolés?

Mais l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore, etc., étant formés de 2 atomes, peut-on admettre que ces derniers aient une certaine affinité l'un pour l'autre? Oui, et l'on peut invo-

quer à l'appui de cette opinion diverses considérations d'ordre physique et d'ordre chimique. Sans insister sur les premières, qu'il me soit permis de rappeler, avec M. Brodie, que la faculté que possède l'hydrogène de s'unir à l'hydrogène se manifeste par la décomposition réciproque de l'hydrure de cuivre et de l'acide chlorhydrique, que l'affinité de l'oxygène pour l'oxygène semble démontrée par la réduction réciproque des suroxydes (oxyde d'argent et eau oxygénée, acide permanganique et eau oxygénée), réactions remarquables découvertes par Thenard et par M. Brodie, et dont ce dernier chimiste a donné, selon moi, la vraie interprétation. J'ajoute que l'affinité de l'azote pour l'azote est attestée par l'existence de ces nombreux composés connus sous le nom de *composés azoïques* et *diazoïques;* l'affinité du carbone pour le carbone par la chimie organique tout entière, c'est-à-dire d'après la belle conception de M. Kekulé, par l'accumulation des atomes de carbone dans la mêmc molécule.

Vous dites maintenant que les faits relatifs à la condensation de plusieurs atomes de même nature dans la même molécule compromettent l'hypothèse d'Avogadro. En vérité, je ne comprends pas : n'est-ce pas elle plutôt qui les met en lumière en disant que, sous le même volume gazeux, l'hydrogène, l'ozone, l'azote, le chlore, la vapeur de soufre à 500°, la vapeur de soufre à 1,000°, les vapeurs de phosphore, d'arsenic, de mercure, de cadmium renferment le même nombre d'atomes élémentaires? Dans la notation on exprime cela par les formules moléculaires H^2, O^2, O^3, Az^2, Cl^2, S^2, S^6, Ph^4, As^4, Cd, Hg = 2 vol.

Volumes égaux de ces gaz ou de ces vapeurs ne renferment pas le même nombre d'atomes : ils renferment encore moins le même nombre « d'équivalents »; sur ce point nous sommes d'accord avec M. Deville. Il fait remarquer que des quantités équivalentes d'oxygène, de chlore, de gaz chlorhydrique, de sel ammoniac en vapeur n'occupent pas le même volume, et il exprime cela en disant que, pour former avec 39 grammes de potassium un oxyde ou le chlorure correspondant, il faut employer $5^{lit},6$ d'oxygène, $11^{lit},2$ de chlore, $22^{lit},4$ d'acide chlorhydrique, $44^{lit},8$ de sel ammoniac en vapeur (ce dernier disso-

cié, mais peu importe pour le moment). Ces quantités sont, en effet, strictement équivalentes et, dans la notation en équivalents, on exprime les corps dont il s'agit et les produits de leur réaction par les formules K; O; Cl; HCl; AzH^4Cl; KO; KCl.

Mais que notre éminent confrère me permette de poursuivre son raisonnement. Faisons passer sur le potassium du chlorure d'antimoine en vapeur, il en faudra $7^{lit},5$, car ces $7^{lit},5$ renferment $11^{lit},2$ de chlore. Quelle sera donc la quantité de chlorure d'antimoine équivalente à HCl à KCl? Évidemment la quantité $Sb^{\frac{1}{3}}Cl$. Les formules $Sb^{\frac{1}{3}}Cl$, $Sb^{\frac{1}{3}}O$ représent donc des quantités équivalentes à KCl et à KO.

Or, je le demande, sont-ce là les formules du chlorure et de l'oxyde d'antimoine usitées dans la notation en équivalents? Nullement : on triple ces formules et l'on écrit $SbCl^3$, SbO^3. C'est une inconséquence, et la notation dont il s'agit fourmille de ces inconséquences-là. De fait, la notion des sesquioxydes, au sujet desquels il y a eu dans la science de si longues discussions, la découverte de la composition de leurs sels, la découverte des acides polybasiques, ont montré que le principe de l'équivalence ne pouvait être maintenu ni pour tous les composés, ni pour toutes les réactions. KO et Al^2O^3 ne sont pas équivalents; car le premier de ces oxydes exige pour se saturer SO^3 et le second $3SO^3$. Gay-Lussac l'a bien compris en écrivant KO, $Al^{\frac{2}{3}}O$. Voilà les quantités équivalentes : elles renferment la même quantité d'oxygène et se combinent avec la même quantité d'acide.

AzO^5 et PhO^5 ne sont pas équivalents, car le premier se combine avec AgO et le second avec 3AgO; les quantités équivalentes de nitrate, de phosphate sont donc

$$AzO^5, AgO; \ \tfrac{1}{3}(PhO)^5, AgO$$

Richter ne s'y est pas trompé. Dans ses tables, qui ont été résumées par Fischer, il donne, pour les poids des acides et des bases capables de se neutraliser réciproquement, des nombres qui expriment des quantités vraiment équivalentes. Ainsi les nombres donnés pour l'acide phosphorique (979) et pour l'acide

nitrique (1,405) représentent, d'après les analyses de ce temps-là, les vrais équivalents, c'est-à-dire qui neutralisent le même poids d'un alcali, par exemple, 2,222 de baryte.

Il résulte de ce qui précède qu'en écrivant

$$SbCl^3, SbCl^5, Al^2O^3, Fe^2O^3, PhO^5, Al^2O^33SO^3, PhO^53AgO...,$$

vous dérogez au principe de l'équivalence; vous êtes inconséquents et j'ajoute : Vous avez raison de l'être; car ni les atomes, ni les molécules chimiques, ni les réactions qui leur donnent naissance ne sont équivalents entre eux.

Est-ce que la loi de Gay-Lussac ne nous apprend pas que :

1 volume d'hydrogène s'unit à 1 volume de chlore,
2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène,
3 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'azote?

Les particules matérielles contenues dans volumes égaux de chlore, d'oxygène, d'azote n'ont donc pas le même pouvoir de combinaison pour l'hydrogène, et ce sont ces particules matérielles que nous nommons *atomes*, puisqu'il faut bien leur donner un nom. Les combinaisons ainsi formées sont condensées en deux volumes :

$$HCl = 2 \text{ vol.},$$
$$H^2O = 2 \text{ vol.},$$
$$H^3Az = 2 \text{ vol.}$$

Nous pouvons y ajouter

$$CH^4 = 2 \text{ vol.}$$

Cette dernière formule est bien la vraie, car les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par quarts dans le gaz des marais. Ainsi les atomes des corps simples ne sont pas équivalents entre eux, puisqu'ils s'unissent à des proportions différentes d'un même corps simple. Leur capacité de combinaison pour l'hydrogène, le chlore, etc., est différente. C'est ce que nous nommons l'*atomicité* ou *valence* des atomes : le nom est bon ou mauvais, mais il exprime un fait, et ce fait est en rapport avec la loi de Gay-Lussac.

Les molécules chimiques et les réactions qui leur donneut naissance ne sont pas équivalentes. Prenons un seul exemple :

la réaction de l'acide chlorhydrique sur divers hydrates minéraux :

$$KOH + HCl = KCl + H^2O,$$
$$Mg(OH)^2 + 2HCl = MgCl^2 + 2H^2O,$$
$$Bi(OH^3) + 3HCl = BiCl^3 + 3H^2O.$$

Les trois hydrates métalliques ne sont pas équivalents entre eux, ni les trois chlorures non plus. On voit aussi que les trois réactions, bien que comparables ne sont pas équivalentes entre elles.

J'ai employé dans les équations précédentes la notation atomique et j'ai écrit l'eau H^2O. Pourquoi Berzélius a-t-il substitué cette formule à la formule de Dalton HO? Par la raison que 2 volumes de vapeur d'eau qui pèsent 18, si 1 volume d'hydrogène pèse 1, renferment 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, conformément à la grande découverte de Gay-Lussac. Ce volume d'oxygène, 16 fois plus dense qu'un volume d'hydrogène, représente un atome. Est-ce nouveau cela? Non. H^2O est une ancienne formule de l'eau, celle qui s'appuie sur les découvertes de Gay-Lussac et dans laquelle H^2 représente 2 volumes d'hydrogène et O 1 volume d'oxygène. Et le rapport de 2 à 16 est le même que celui de 1 à 8.

J'ai écrit dans les équations précédentes $MgCl^2$, doublant le poids atomique du magnésium comme il convient de doubler le poids atomique d'un grand nombre de métaux pour les mettre d'accord avec la loi de Dulong et Petit, ainsi que l'a montré un éminent chimiste italien, M. Cannizzaro. Les formules $MgCl^2$, $CaCl^2$, $BaCl^2$, $PbCl^2$, etc., sont-elles d'ailleurs nouvelles? En aucune façon. Que M. H. Sainte-Claire-Deville ouvre les ouvrages de nos maîtres, puisqu'il en appelle à nos maîtres. Je lis, page 344 et page 384 du tome II du *Traité de chimie appliquée aux arts* de M. Dumas, 1830 :

Chlorure de baryum : 1 atome de baryum, 2 atomes de chlore.
Chlorure de magnésium : 1 atome de magnésium, 2 atomes de chlore, etc.

Qu'il consulte la table qui donne les poids atomiques et les formules atomiques d'un grand nombre de combinaisons minérales qui figurent à la page 449 du tome V du *Traité de chimie* de Thénard (1836), il trouvera les mêmes formules et

beaucoup d'autres qui se confondent avec nos formules actuelles. Celles-ci ne sont donc pas plus compliquées que les formules d'alors; au contraire, elles sont plus simples; car nous n'écrivons plus H^2Cl^2, Az^2H^6, K^2Cl^2, etc., mais HCl, AzH^3 KCl, etc.; et les deux premières formules ont été dédoublées par Gerhardt de façon qu'elles correspondent à 2 volumes. Ainsi tombe l'argument qui consiste à représenter la notation actuelle comme introduisant une complication nouvelle dans les formules de la chimie minérale. Inutile de discuter cet argument en ce qui concerne les formules de la chimie organique; c'est en vain que l'on essayerait de soutenir que les formules de l'alcool et de l'acide acétique C^2H^6O et $C^2H^4O^2$ sont plus compliquées que les formules en équivalents $C^4H^6O^2$ et $C^4H^4O^4$.

En résumé, il résulte de la discusion qui précède que le système des équivalents chimiques qui a prévalu vers 1840 sur la notation atomique de Berzélius n'a tenu aucun compte des découvertes de Gay-Lussac sur les combinaisons des gaz entre eux, et que le maintien du principe de l'équivalence dans la notation chimique ramènerait la science au temps de Dalton, de Wollaston et de Richter. Ce serait un anachronisme, mieux encore un recul, et la science ne recule pas.

Réponse à la note de M. Wurtz, *relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique;* par M. Berthelot.

La note que vient de lire notre savant confrère me paraît réclamer une réponse de la part des personnes qui, comme moi, sont restées fidèles au langage des équivalents et opposées à la notation atomique. Je le remercie de nous avoir fourni l'occasion publique de nous expliquer nettement à cet égard. Je dois déclarer d'abord que, dans mon opinion, cette question n'a pas l'importance extrême que semble y attacher notre éminent confrère. Le progrès de la science chimique n'est pas subordonné à un changement de notation qui ne touche point le fond des choses, comme l'avait fait il y a cent ans la chimie

pneumatique de Lavoisier. Aujourd'hui toutes nos vérités générales, toutes nos lois peuvent être énoncées au moyen des deux langages, avec la même clarté, souvent avec le même nombre de mots, dans tous les cas conclus de raisonnements identiques. L'histoire de notre science prouve que les grandes découvertes, y compris les plus modernes, ont été faites indifféremment par des savants partisans de la notation équivalente, et par des savants partisans de la notation atomique. Cependant la question du langage, même réduite à ces termes restreints de notations parallèles, présente son intérêt; elle le présente surtout, en raison des hautes prétentions affichées par les partisans du nouveau langage et de la théorie propre qu'ils se sont faite des phénomènes chimiques. C'est pourquoi il me semble utile de discuter les assertions que notre éminent confrère vient de produire devant l'Académie. Je commencerai par passer en revue les faits particuliers qu'il a cités et interprétées à sa façon; puis je présenterai quelques observations générales.

Tous les corps simples à l'état libre, ou du moins presque tous, nous disent les atomistes modernes, existent à l'état de molécules, formées par l'association de deux atomes simples : l'hydrogène libre est de l'hydrure d'hydrogène, le chlore du chlorure de chlore, l'oxygène de l'oxyde d'oxygène. M. Wurtz a apporté comme preuve de cette assertion singulière la décomposition de l'hydrure de cuivre par l'acide chlorhydrique :

$$Cu^2H + HCl = Cu^2Cl + HH.$$

La molécule de l'hydrure de cuivre étant formée de deux atomes, dit-il, éprouve, en réagissant sur la molécule d'acide chlorhydrique, une double décomposition : et c'est cette tendance à la combinaison de l'hydrogène avec lui-même qui explique pourquoi l'hydrure de cuivre est décomposé si aisément par l'acide chlorhydrique; ce dernier corps étant incapable, ajoute notre savant confrère, d'agir sur le cuivre libre.

Il explique de même la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent et sur divers autres oxydes métalliques :

$$Ag^2\Theta + H\Theta = \Theta\Theta + Ag^2 + H.$$

Ce serait encore une preuve de l'affinité de l'oxygène pour lui-même.

Ces explications ingénieuses me semblent de simples assertions sans preuves; elles offrent même cet inconvénient de satisfaire l'esprit du commençant en l'empêchant de chercher la véritable cause des phénomènes. Or celle-ci est, à mon avis, toute différente. Si l'hydrure cuivreux est attaqué par l'acide chlorhydrique plus facilement que le cuivre libre (lequel l'est d'ailleurs également même à froid, quoique plus lentement, ainsi qu'il est facile de s'en assurer lorsqu'on place de la tournure de cuivre dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux), c'est probablement parce que l'hydrure de cuivre dégage de la chaleur en se séparant dans les éléments, chaleur qui s'ajoute à celle de la formation directe du chlorure cuivreux. De même la décomposition de l'oxyde d'argent par l'eau oxygénée est un phénomène exothermique, accompagné par un dégagement de chaleur de +8,000 calories; ce qui suffit à rendre compte de la possibilité de la réaction. Il est probable qu'il se forme d'abord un bioxyde d'argent, comme avec beaucoup d'autres métaux; mais la chaleur dégagée est telle qu'elle porte ce nouveau bioxyde à une température qui le détruit aussitôt. En tous cas, le travail nécessaire pour passer de l'état initial à l'état final est accompli aux dépens de ces 8,000 calories disponibles, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer la conception mystique d'un corps simple qui se combine avec lui-même.

Qu'il me soit permis de faire ici une observation. N'est-on pas frappé de voir les partisans de la théorie atomique citer sans cesse et de préférence des réactions exceptionnelles, telles que les précédentes où les corps simples se présentent par atomes doublés, tandis qu'ils ne parlent presque jamais des réactions simples et directes, comme l'oxydation directe des éléments, ou la décomposition directe des acides par les métaux :

$$HCl + K = KCl + H;$$

réactions dans lesquelles l'oxygène et l'hydrogène figurent par atomes uniques? S'ils en parlent de temps à autre, c'est en compliquant gratuitement l'expression des réactions par le

doublement de toutes les formules. Cette remarque va trouver immédiatement son application.

En effet, M. Wurtz a cité encore comme preuve de l'excellence de la notation atomique la formule du chlorure de calcium, $ЄaCl^2$, opposée à celle du chlorure de potassium, KCl. Il résulte de cette formule, nous a-t-il dit, que là où une seule molécule de chlorure de calcium intervient, on devra employer deux molécules de chlorure de potassium. Toutes les réactions de ce dernier seront doublées, lorsqu'on les reproduira avec le chlorure de calcium. J'ai été surpris de ce développement; car c'est là précisément l'une des critiques les plus fortes et les mieux fondées qu'on puisse adresser à la notation atomique moderne. Elle complique l'exposition de toutes les réactions des sels métalliques, et cela sans aucune raison sérieuse tirée des réactions chimiques. Soit, par exemple, la double décomposition entre un azotate et un chlorure : dans la notation des équivalents, une seule formule suffit pour représenter les réactions de la plupart des chlorures métalliques :

$$AzO^6M + M'Cl = AzO^6M' + MCl.$$

Qu'il s'agisse des azotates d'argent ou de plomb, des chlorures de potassium ou de calcium, la même formule convient à tous. Dans la notation atomique, au contraire, quatre formules distinctes et dissemblables sont indispensables pour exprimer la réaction d'un chlorure sur un azotate. En voici la liste :

$$AzΘ^3Ag + KCl = AzΘ^3K + AgCl,$$
$$2AzΘ^3Ag + ЄaCl^2 = Az^2Θ^6Єa + 2AgCl,$$
$$Az^2Θ^6Pb + 2KCl = 2AzΘ^3K + PbCl^2,$$
$$Az^2Θ^6Pb + ЄaCl^2 = Az^2Θ^6Єa + PbCl^2.$$

Ce qui fait quatre équations dans la notation atomique, quand une seule équation suffit dans la notation équivalente. On pressent quelle confusion doit résulter de ce nouveau système pour l'enseignement de la chimie minérale. En quoi pourtant les réactions chimiques du calcium ou du baryum justifient-elles la différence que l'on prétend établir entre ces métaux et le potassium? Est-ce que la chaux et la baryte se

comportent autrement que la potasse et la soude dans les réactions essentielles? Où sont les azotates acides? les chlorhydrates de chlorures? les séries multiples de sels régulièrement redoublés? Les formules des bases et des sels sont pareilles, les réactions sont parallèles. Jamais aucune raison tirée des phénomènes chimiques n'aurait conduit à les distinguer.

M. Wurtz me répond que la distinction entre les deux classes de métaux est établie d'après l'étude de leurs chaleurs spécifiques et conformément à la loi de Dulong. Je ne vois pas bien pourquoi, la loi de Dulong fût-elle absolument vraie pour les corps solides, les rapports des poids atomiques auxquels elle conduit devraient être préférés à ceux qui sont déduits soit des densités gazeuses, soit des équivalences de poids résultant d'observations purement chimiques. Mais, dans le cas actuel, la loi de Dulong ne me paraît pas d'une certitude suffisante, du moins en ce qui touche les corps solides. En effet, les chaleurs spécifiques des métaux ne sont pas des quantités constantes; elles changent avec la température. La variation, loin d'être insignifiante, est telle que la chaleur spécifique des métaux, calculée d'après les expériences mêmes de Dulong (faites entre zéro et 350°), varierait de moitié et même davantage, si on l'évaluait vers 1,000° à 1,200°. Cette variation, qui répond aux travaux spéciaux susceptibles de se produire dans l'état solide, est fort inégale d'un métal à l'autre; de telle façon que les rapports observés à zéro entre les chaleurs spécifiques des métaux varient énormément, parfois même du simple au double, lorsqu'on les évalue vers 1,000°. La loi ne fournit donc aucune base rigoureuse à l'établissement d'un système de poids atomiques. Une telle base ne pourrait être cherchée, à mon avis, que dans l'extension de la loi de Dulong aux éléments amenés de l'état de gaz parfaits : les chaleurs spécifiques de ceux-ci sont, en effet, pour l'hydrogène, l'oxygène et l'azote des quantités constantes, indépendantes de la température et de la pression. Or, d'après les notions fournies par la théorie mécanique de la chaleur, il ne paraît pas douteux que dans un tel état les éléments auraient tous la même chaleur spécifique sous le même volume; c'est-à-dire que la loi de Dulong, ramenée à des notions rigoureuses, fournirait, pour la déter-

mination des poids atomiques, précisément les mêmes rapports que la loi relative aux densités gazeuses. En tout cas, l'emploi des chaleurs spécifiques des métaux solides ne paraît pas légitime.

C'est ainsi que nous sommes ramenés à l'examen des relations entre les densités gazeuses et les équivalents ou les poids atomiques. Ces relations sont énoncées sous deux formes différentes par les partisans des équivalents et par les partisans des atomes. Il s'agit de la relation que M. Wurtz a exprimée sous le nom de *loi d'Avogadro*.

Une remarque, et capitale, concernant le langage se présente ici; car la première condition du progrès d'une science, disait-on autrefois, c'est une langue bien faite.

Je veux parler de la confusion qui tend à s'établir entre le mot *loi* et le mot *hypothèse*. Par exemple, Avogadro et Ampère ont énoncé une hypothèse et non une loi en disant : *Tous les gaz renferment le même nombre de molécules sous le même volume*. En réalité, nous ne voyons pas les molécules, et nous n'avons aucun moyen connu pour les compter.

On disait autrefois, et nous disons encore : *Les densités des gaz et vapeurs sont proportionnelles à leurs équivalents*. Cet énoncé se déduit aisément des lois de Gay-Lussac; car si les gaz se combinent suivant des rapports de volume simples, cela signifie que leurs densités sont dans le même rapport que leurs équivalents. C'est là une vraie loi, c'est-à-dire une relation déterminée entre deux ordres de propriétés observables par expérience : on peut peser un gaz; on peut en mesurer le poids équivalent par des expériences directes.

Les partisans de l'ancienne théorie atomique avaient substitué à cette proposition la suivante : *Les molécules des gaz simples renferment toutes le même nombre d'atomes*. Il y a là deux notions hypothétiques, celle de la molécule et celle de l'atome. Qui a jamais vu, je le répète, une molécule gazeuse ou un atome? La notion de la molécule est indéterminée, au point de vue de nos connaissances positives ; tandis que l'autre notion, celle de l'atome est purement hypothétique : on pourrait même dire contradictoire en soi, si on la prend dans un sens absolu.

On sait d'ailleurs qu'aucun des énoncés précédents ne peut être adopté sans restriction. Aussi disons-nous aussi : Les poids équivalents des corps simples ou composés occupent les mêmes volumes, ou les volumes qui sont entre eux dans des rapports simples, tels que 1, 2, 3, 4.

Ou bien encore :

1 équivalent d'oxygène occupe 1 volume ;
1 équivalent de chlore, d'hydrogène, de mercure, 2 volumes ;
1 équivalent d'acide chlorhydrique, 4 volumes ;
Etc.

M. Wurtz remplace cet énoncé par le suivant :

Tous les gaz renferment le même nombre de molécules, la molécule pouvant être formée :

Soit par 1 atome (mercure, cadmium, etc.) ;
Soit par 2 atomes (hydrogène, chlore, oxygène) ;
Soit par 3 atomes (ozone) :
Soit par 4 atomes (phosphore, arsenic).

En quoi cet énoncé est-il plus clair ou plus logique ? En quoi surtout constitue-t-il une théorie nouvelle, une chimie moderne, qu'il convienne d'opposer à la chimie de Lavoisier et de Gay-Lussac, que nous enseignons tous?

Je me trompe : il y a une différence essentielle et qu'il importe de signaler. La définition de l'équivalent est une notion claire, susceptible, en général, d'être réalisée par des expériences précises. Il n'en est pas de même de la définition de l'atome, qui repose tantôt sur la notion de l'équivalence déguisée; tantôt sur la notion de la molécule gazeuse, ce qui est une pétition de principe ; tantôt sur la notion de la chaleur spécifique des éléments solides, quantité variable et qui ne peut servir de base à une définition rigoureuse.

En un mot, l'atome est défini dans le nouveau système par trois notions différentes qui conduisent souvent à des résultats incompatibles, entre lesquels le choix est arbitraire. La définition de l'atome l'est donc également, et c'est à cause de la confusion jetée dans la science par cette hypothèse mal définie que nous refusons d'y voir la base de l'enseignement de la chimie.

Ce n'est pas ainsi que l'astronomie et la physique ont pro-

cédé dans l'établissement d'une doctrine commune à tous les savants du monde, et universellement exposée de la même manière, sans qu'il s'élève nulle part aujourd'hui ces discussions scolastiques qui obscurcissent les théories chimiques. Le soin principal des astronomes depuis Newton, comme des physiciens depuis Galilée, a été et est toujours de distinguer les *lois*, c'est-à-dire les relations déterminées entre les phénomènes observables, des *hypothèses* et représentations que l'on peut se faire de ces phénomènes.

Sans doute, les représentations sont commodes, et même nécessaires pour trouver des choses nouvelles; mais elles varient au gré de l'imagination de chacun; gardons-nous d'en faire la base même de la science et l'objet d'une controverse perpétuelle.

Hypotheses non fingo, disait Newton : ce qui signifie que la science doit être formulée par des lois et non par des hypothèses. En effet, des lois peuvent être proposées, discutées, établies d'une manière définitive; elles sont alors le fondement solide d'une science qui se développe sans cesse, suivant des formules et un langage acceptés de tous.

Eh bien! c'est cette situation heureuse que la chimie n'a pas encore réussi à réaliser, comme l'ont fait la physique et l'astronomie. Certes la chimie, elle aussi, possède des lois, des vérités générales, aussi nettes, aussi bien établies que celles des astronomes et des physiciens. Mais diverses personnes refusent de prendre ces lois comme le point de départ de notre science, et sa seule base légitime, ainsi que MM. Dumas et Liebig l'avaient fait, il y a quarante ans, avec l'assentiment universel; aujourd'hui un certain nombre de chimistes, moins accoutumés à la précision des notions physiques, prétendent remplacer la définition rigoureuse des lois elles-mêmes par des images représentatives de ces lois, c'est-à-dire par des hypothèses, variables avec chaque génération, chaque secte, chaque personnalité. Attribuer à ces hypothèses leur véritable caractère, ce n'est point faire reculer la science, c'est-à-dire des vérités acquises; mais c'est permettre aux savants, allégés d'un bagage superflu de s'avancer avec plus de certitude dans la recherche des lois réelles de la mécanique moléculaire.

Recherches sur le propylène normal; par MM. Edme BOURGOIN et E. REBOUL.

Le dédoublement en éthylène et en acide carbonique qu'éprouve sous l'action du courant l'acide succinique en solution alcaline, nous avait fait espérer que son véritable homologue supérieur fournirait, dans les mêmes conditions, de l'acide carbonique et du triméthylène. L'expérience n'est pas venue confirmer cette prévision. L'étude attentive des produits que donne l'électrolyse de l'acide pyrotartrique normal montre en effet qu'à aucun moment une solution plus ou moins alcaline de pyrotartrate normal de potassium ne donne ni triméthylène, ni aucun carbure absorbable par le brome (propylène ordinaire, allylène, éthylène, acétylène). L'acide normal se comporte donc dans toutes ces circonstances comme l'acide ordinaire.

I. — 30 grammes environ de pyrotartrate normal de potassium, dissous dans 45 grammes d'eau, ont été soumis à l'action de quatre éléments de Bunsen, grand modèle. Tandis que de l'hydrogène se dégage en abondance dans le compartiment négatif, le dégagement gazeux est très-lent, presque nul au début, dans le compartiment positif qui bientôt devient fortement acide. Voici l'analyse du gaz recueilli :

Gaz P.	90,5	$C^2O^4 = 32,5$
Après l'action de la potasse	5,8	$O^2 = 52,5$
— du pyrogallate	5,5	$C^2O^2 = 3.$
— du chlorure acide	2,5	

Ce qui donne en centièmes :

Acide carbonique	36,9
Oxyde de carbone	59,7
Oxygène	3,4

Le brome et le chlorure cuivreux ammoniacal (deux ou trois gouttes) ont été sans action sur le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène, ce qui exclut la présence de tout carbure non saturé. Enfin, il ne s'est pas déposé de cristaux sur l'électrode positive pendant toute la durée de l'expérience.

Elle a été recommencée avec une solution alcaline concentrée faite dans les proportions suivantes :

$$5C^{10}H^{6}K^{2}O^{8} + KHO^{2}.$$

Comme précédemment, on n'obtient presque rien au début dans le compartiment positif, trois ou quatre centimètres cubes de gaz pendant les quinze premières heures. Le dégagement gazeux s'accélère ensuite peu à peu, se fait bientôt bulle à bulle. Le gaz a donné à l'analyse les résultats suivants :

Gaz P	119,5	$C^2O^4 = 64,5$
Après l'action de la potasse.	55	
— du pyrogallate.	29	$O^2 = 26$
— du brome.	»	
— du chlorure acide.	4,5	$C^2O^2 = 24,5$

L'électrolyse a été contiuée pendant cinq jours et chaque jour le gaz positif a été analysé : débarrassé d'acide carbonique et d'oxygène, puis traité par quelques gouttes de protochlorure de cuivre ammoniacal, il n'a jamais donné de précipité jaune ou rouge, ce qui exclut la présence de l'allylène et de l'acétylène. Voici du reste, pour abréger, le résultat de toutes nos analyses :

Gaz positif.	1 à 2 jours.	3 jours.	4 jours.	5 jours.
Acide carbonique.. .	56,1	81,6	80,8	77,3
Oxygène.	22,6	12,8	16,1	20,6
Oxyde de carbone. .	21,3	5,6	3,1	2,1

On n'obtient donc au pôle positif, à toutes les époques de l'électrolyse, qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, ces deux derniers gaz étant produits par la combustion, au moyen du premier, d'une petite quantite d'acide normal, suivant l'équation

$$C^{10}H^{8}O^{8} + O^{2}(2^{m} + {}^{n}) = 4H^{2}O^{2} + mC^{2}O^{4} + nC^{2}O^{2};\ m + n = 10.$$

A mesure que l'acidité augmente dans le compartiment positif, la combustion non-seulement devient plus énergique, mais encore de plus en plus complète : n diminue graduellement, et à la limite, m = 10; ce qui donne :

$$C^{10}H^{8}O^{8} + 10O^{2} = 4H^{2}O^{2} + 5C^{2}O^{4}.$$

II. — Nous avons également tenté d'obtenir le triméthylène en enlevant le brome à son bromure au moyen du sodium. Le bromure était introduit avec un excès de sodium dans des tubes en verre épais qu'on scellait à la lampe après y avoir fait le vide. La décomposition n'étant pas complète en chauffant à 160° pendant sept à huit heures, on a porté la température à 200-205° pendant le même laps de temps. Dans ces conditions, elle a paru terminée. Le gaz recueilli, absorbé par le brome, a fourni du bromure de propylène ordinaire et non du bromure normal; car chauffé pendant trois heures en tube clos avec un excès de potasse alcoolique concentrée, il a donné de l'allylène facile à caractériser par le protochlorure de cuivre ammoniacal et du propylène bromé. On sait en effet que le bromure de propylène ordinaire, dans ces conditions, perd d'abord HBr pour se transformer en propylène bromé, qui, à son tour, par la potasse alcoolique, perd lentement, à 100°, de l'acide bromhydrique en donnant de l'allylène (1). Le bromure de triméthylène, au contraire, se dédouble en bromure d'allyle, que la potasse alcoolique transforme rapidement en éther allyléthylique, sans allylène.

On peut donc penser qu'au moment où il prend naissance, le triméthylène éprouve une modification et passe à l'état de propylène ordinaire, car il semble difficile d'admettre que la transformation ait lieu au moment de la combinaison avec le brome.

Nous avons enfin essayé de régénérer le triméthylène de son bromure par l'hydrogène naissant.

Linnemann a montré le premier que le bromure de propy-

(1) Ce propylène bromé est, comme l'un de nous l'a démontré, un mélange de deux propylènes bromés isomériques, que l'on peut séparer et caractériser.

lène ordinaire en solution alcoolique, traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, donnait du propylène. La réaction est même si vive, dès qu'elle a commencé, qu'il est nécessaire de refroidir le vase et de n'y ajouter l'acide que par portions successives. Rien de pareil avec le bromure de triméthylène : en maintenant le mélange dans l'eau chaude, il ne se dégage que de l'hydrogène contenant, il est vrai, une très-petite quantité de propylène, comme il est facile de le constater en faisant barboter le gaz lavé dans du brome et en enlevant ensuite ce dernier par la potasse. Il reste alors une gouttelette de bromure qui provient, sans aucun doute, croyons-nous, de quelques traces de bromure ordinaire contenu dans le bromure normal, impureté pour ainsi dire impossible à éviter.

C'est peut-être ici le lieu de rappeler, en terminant, que MM. Friedel et Ladenburg, il y a une dizaine d'années, n'ont obtenu que du propylène ordinaire en traitant par le sodium le méthylchloracétal.

Sur l'essence d'angusture vraie; par MM. Oberlin et Schlagdenhauffen.

Professeurs de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

Les écorces, à quelques rares exceptions près, ne renferment généralement pas d'huiles essentielles. La cannelle blanche, *Cannella alba* (*Murray*) du groupe des Cannellacées, celle de Winter (Drymis, Wintin, Forst et Drymis, Granatensis, Mutis, enfin celles des Laurinées sont les seules écorces, actuellement étudiées, qui jouissent de cette propriété. Nous venons de constater le même fait dans l'écorce de l'angusture vraie de Colombie (*Galipea officinalis Hanck* (*Diosmées*). Soumise à la distillation à la vapeur d'eau, cette écorce fournit en effet une huile essentielle en même temps qu'un stéaroptène solide. En opérant sur 12 kilogrammes d'écorce nous avons retiré de 8 opérations faites dans des conditions différentes, une moyenne de 1,9 p. 100, soit 22^{gr},80 d'essence.

Obtenue par une première distillation, puis rectifiée sur du

chlorure de calcium et redistillée au bain d'huile, l'essence d'angusture abandonne dans la cornue le $\frac{1}{10}$ de son poids environ d'une masse visqueuse non volatile sans décomposition.

Dans son traité d'histoire naturelle médicale intitulé: *Die dflanzenstoffe*, *M. Husemann* signale l'existence de cette huile dont l'étude a été ébauchée par *M. Herzog;* cet auteur a obtenu un rendement supérieur au nôtre. Nous attribuons la cause de cette différence à l'ancienneté de l'écorce qui a servi à nos expériences et à la grande quantité de matière poisseuse contenue dans la cornue après la rectification de l'huile essentielle.

L'essence d'angusture distille à 267°; elle est incolore; sa densité $=0,934$; son pouvoir rotatoire spécifique est $= +5°,4$. Elle présente une odeur aromatique rappelant celle des aurantiacées.

L'*iode* à froid ne l'attaque pas; à la température du bain-marie, on obtient une masse verte qui s'épaissit de plus en plus en dégageant de l'acide iodhydrique.

Le *brome*, au contraire, l'attaque avec une grande violence; car la moindre gouttelette de réactif versée dans l'essence fait entendre un bruit analogue à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. Au fur et à mesure que le liquide se sature de brome, il devient visqueux et prend une teinte bleue, puis pourpre, et finit par brunir. Pendant tout le temps de la réaction il se dégage des torrents d'acide bromhydrique. En portant le mélange au bain-marie pour volatiliser l'excès de brome, puis en abandonnant la masse épaissie au refroidissement, on obtient une matière dure, cassante, mais fusible à la température du bain-marie. Le composé bromé, dont la composition élémentaire nous reste encore à déterminer, se dissout dans l'éther, l'essence de pétrole, le sulfure de carbone, mais reste insoluble dans les alcools éthylique et méthylique. Traité par l'acide azotique, il se dissout en fournissant probablement un composé nitré jaune, précipitable par l'eau.

Le *chlore* attaque l'essence très-énergiquement. Il se produit une masse épaisse colorée qui laisse dégager constamment de l'acide chlorhydrique à la température du bain-marie. Nous

n'avons pu jusqu'à présent étudier la nature de ce produit de substitution.

Mise au contact du *potassium*, l'essence ne semble pas s'altérer; au bout de quelques minutes seulement, on voit à la surface du métal un dégagement de quelques bulles de gaz.

Le *chloral hydraté* ne la colore pas; cependant après plusieurs jours de contact le mélange prend une teinte verte très-prononcée.

Action des acides concentrés.

1. En laissant tomber une goutte d'essence dans l'*acide sulfurique* placé sur un verre de montre, on remarque une coloration jaune d'or qui passe à l'orange puis au brun clair au bout de quelques instants. *M. Fluckiger* signale également la coloration produite par l'acide concentré.

2. L'*acide azotique* reste incolore au contact de l'essence; cependant après une dizaine de minutes on aperçoit une légère teinte jaunâtre qui passe au rose au bout d'une demi-heure.

3. Avec l'*acide chlorhydrique* on obtient une teinte rose faible, qui se maintient dans le même état pendant vingt minutes.

Action des oxydants.

1. *Acide chromique.* — En laissant tomber un cristal d'acide chromique dans l'essence, il ne se produit pas de coloration, mais l'addition d'un mélange de 4 parties d'éther et de 1 partie d'alcool fournit une couleur rouge éclatante.

2. *Acide iodique.* — Un cristal d'acide iodique écrasé à l'aide d'une baguette sur un verre de montre contenant de l'essence, se colore en rose au bout de quelques instants; l'addition d'une goutte d'alcool fait naître une teinte plus prononcée. Un excès d'alcool fait passer la coloration du rouge à l'orange.

3. *Chlorure cuivrique.* — Une solution alcoolique de ce sel colore l'essence en rouge cerise.

4. *Chlorure ferrique a.* — Quand on agite quelques gouttes d'essence avec de l'eau dans un tube à essai, une gouttelette de chlorure ferrique ne produit pas de coloration particulière; néanmoins en abandonnant le tube on remarque quelques stries rouges sur les bords.

b) Une goutte d'eau reste incolore en présence d'un cristal de chlorure ferrique; mais après l'addition d'une goutte d'é-

ther on remarque une magnifique coloration carmin. Il faut éviter l'emploi d'un excès d'éther au risque de voir disparaître immédiatement la coloration caractéristique que nous venons de mentionner.

La coloration de l'essence ainsi que celle que fournit la résine en présence des agents oxydants principalement des chlorures ferrique et cuivrique, présentent la plus grande analogie. Elles tiennent très-probablement à ce que la résine n'est qu'un dérivé de l'essence. Cette interprétation, basée sur un fait expérimental, concorde d'ailleurs entièrement avec la manière d'envisager la formation des résines dans les plantes.

Nous ferons remarquer en terminant que l'écorce d'angusture du Brésil, *Esenbekia febrifuga*, que nous avons étudiée il y a quelque temps, ne renferme pas trace d'huile essentielle.

Sur un gazhydromètre; par M. Maumené.

I. — Le gazhydromètre est un instrument destiné à la *mesure*, et à l'*analyse* des gaz produits dans les actions chimiques.

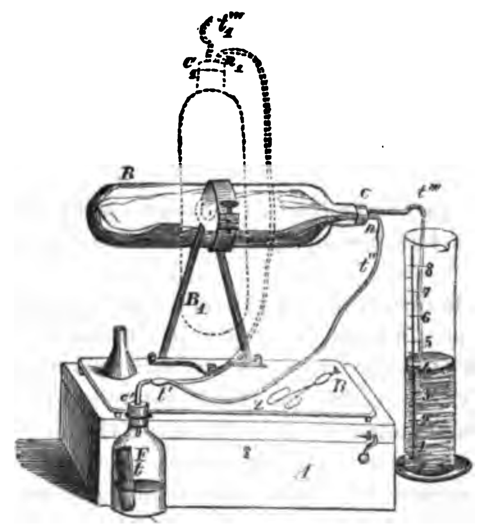
Il donne la mesure des gaz par celle d'un égal volume d'eau, ce que son nom indique. — Tandis que la mesure *directe* d'un gaz, par les méthodes physiques, est une opération des plus délicates, et qui nécessite une grande habitude des manipulations du laboratoire, de physique et de chimie; la mesure *indirecte* donnée par le gazhydromètre n'exige pas cette grande habitude, et peut être faite par les hommes les moins expérimentés, dans un grand nombre de cas, dans presque toutes les opérations industrielles, par exemple.

II. — Le gazhydromètre est très-utile pour l'analyse des gaz, par plusieurs raisons. La première, c'est la facilité même dont nous venons de parler pour la mesure du volume des gaz, mesure qui est un point de départ essentiel dans toute analyse. La seconde, c'est qu'il forme un réservoir des plus commodes où l'on recueille les gaz hors du contact de l'eau, ou de tout autre dissolvant, condition des plus précieuses pour une foule

d'analyses auxquelles il est très-difficile, sinon impossible, d'apporter une grande précision quand les gaz doivent être recueillis sur l'eau pure, ou tenant en dissolution certaines matières salines. — Le maniement de ce réservoir est des plus simples ; on en fait sortir le gaz avec une facilité tout à fait inconnue jusqu'à présent.

Le réservoir de gaz est un cylindre de caoutchouc ; on peut dire d'une manière générale : Le gazhydromètre est utile pour la mesure et l'analyse de tous les gaz, ou mélanges gazeux, incapables d'altérer le caoutchouc.

Prenons pour exemple une pierre à chaux dont nous voulons mesurer le gaz acide carbonique :



F. Flacon producteur du gaz à mesurer.

B. Cylindre plein d'eau contenant une poche en caoutchouc en communication avec le flacon F, par le tube t' t'', t''', tube par lequel s'écoule l'eau déplacée par le gaz pour se rendre dans l'éprouvette où on la mesure. Son volume est égal à celui du gaz.

Analyse d'une pierre à chaux. — *Prise d'essai.* — Le premier point (dont la nécessité pèse sur toutes les analyses de ce genre), c'est une bonne *prise d'essai.* Il faut choisir six à dix morceaux dans le tas, et naturellement ceux qui paraissent les plus diffé-

rents. On broie ces morceaux dans un mortier de fer, jusqu'à ce que les plus gros fragments soient de la grosseur d'un pois. Alors on passe le tout sur un tamis très-fin, et c'est la poussière tombée sous ce tamis qui doit être employée pour l'essai.

Essai. — On pèse 10 grammes de cette poussière sur une balance bien sensible à 10 milligrammes (ou 1 centigramme) au moins.

C'est la seule opération délicate de l'essai.

On fait tomber les 10 grammes par un entonnoir à bec large (en verre, en gutta-percha, en papier) dans le flacon F, et *au besoin*, pour ne rien perdre, on lave l'entonnoir avec la dose d'eau ordinaire que peut contenir le tube de caoutchouc durci *t*. On essuie l'extérieur de ce tube et on le remplit jusqu'à 2 centimètres des bords avec de l'acide chlorhydrique ordinaire, jaune, fumant, de la densité 1,18 ou 1,20. On saisit ce tube en y introduisant la pince de laiton R*z*, dont les crochets, en s'écartant, pénètrent sous un rebord intérieur du tube et permettent de le transporter facilement. On le descend bien droit dans le flacon F, et l'on rapproche les crochets *z* pour retirer la pince sans répandre la moindre goutte d'acide, condition *essentielle* très-facile à remplir.

On ajuste alors le bouchon *c'* au flacon F sans remuer ce flacon (assez fortement, du moins, pour renverser l'acide), et l'on met le cylindre dans la position horizontale. Pendant ce mouvement il tombe quelques gouttes d'eau du tube *t'''* : on les reçoit dans une tasse, un verre, pour les jeter, avant d'amener l'éprouvette graduée H sous cette extrémité *t'''* par où va tomber l'eau de mesure de gaz. (On rend cette manœuvre un peu plus commode en bouchant l'extrémité *t'''* avec un petit bouchon de liége avant de relever le cylindre. On enlève ce petit bouchon quand la position horizontale est donnée, ce qui permet de recueillir les quelques gouttes d'eau plus facilement.)

L'éprouvette H, vide, étant bien en place, on incline doucement le flacon F, pour mêler peu à peu l'acide avec les 10 grammes de pierre ; aussitôt un dégagement d'acide carbonique est produit, et fait couler de l'eau dans l'éprouvette, avec une vivacité sur laquelle on se règle pour faire agir l'acide

chlorhydrique ; même avec la plus sage lenteur, il ne faut pas plus de deux à trois minutes pour terminer cette action. Il est très-facile de la suivre des yeux dans le flacon F, et de voir que l'eau cesse immédiatement de couler en t''' aussitôt que les bulles d'acide carbonique ne se produisent plus dans ce flacon. Alors on lit sur l'éprouvette H le chiffre auquel est parvenu le niveau de l'eau ; ce chiffre donne le volume de gaz produit par les 10 grammes de pierre à chaux, et, par conséquent, la valeur relative de cette pierre comparée à du carbonate de chaux pur.

10 grammes de ce dernier donnent à + 15° et à 0m,760
2,386 centimètres cubes de gaz (humide au maximum).

Si les 10 grammes de pierre à chaux soumis à l'essai ont donné 2,120 centimètres cubes, il est clair qu'ils contiennent :

$$\frac{2,120}{2,386} = \frac{88,86}{100} = \text{(à très-peu près) 89 p. 100}$$

de carbonate de chaux pur.

Cette évaluation suppose que, pendant l'essai, la température de l'eau du gazhydromètre a été + 15°, et que la pression atmosphérique a été, de son côté, 0m,760. Mais ces deux conditions sont très-variables, et il importe essentiellement de se mettre à l'abri de leurs variations : au moins faut-il en rendre l'effet négligeable. Pour cela, il suffit d'opérer toujours dans une salle où la température soit constante, et entre + 13 et + 17°, condition facile à remplir.

Une autre condition est encore bonne : c'est de produire dans toute analyse un volume de gaz assez grand pour remplir, à très-peu près, le cylindre en caoutchouc du gazhydromètre ; si la pierre à essayer donne peu de gaz, on en prend plus de 10 grammes.

Le carbonate de soude anhydre, le carbonate de soude hydraté, le carbonate de plomb, etc., peuvent être analysés absolument comme la pierre à chaux.

Analyse d'une chaux. — On peut mesurer la valeur de la chaux dans le gazhydromètre, parce que cette substance, *quand elle est pure*, ne dégage aucun gaz en se dissolvant dans un acide.

La chaux dégage beaucoup de chaleur en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique.

Il ne faut, pour remédier à l'inconvénient du dégagement de la chaleur, qu'une ou deux précautions des plus simples. La première, c'est d'étendre l'acide chlorhydrique d'une plus grande quantité d'eau que pour le faire agir sur le carbonate proprement dit. Nous avons, pour ce dernier, dilué l'acide dans un égal volume d'eau. Lorsqu'il s'agit de chaux, nous le diluons dans un volume double. Ainsi, nous versons dans le flacon F deux fois le contenu du tube *t* d'eau ordinaire, au lieu d'une seule fois, et tout le reste comme dans le premier cas.

La deuxième précaution, d'autant plus nécessaire que la chaux est plus pure, c'est-à-dire contient moins de carbonate, c'est de tenir le flacon F plongé en entier dans un bain d'eau froide avant d'agiter, pour produire l'action, et renverser le tube d'acide. Le bain d'eau froide s'obtient bien aisément partout ; il est formé en remplissant à moitié d'eau de puits un seau ordinaire (bois ou zinc, etc.). L'eau de puits, en général, n'offre pas plus de 11 à 12° de chaleur ; c'est une excellente condition ; l'échauffement du flacon F et de l'air qu'il contient se trouve paralysé par le refroidissement dû à l'eau de puits, et la température *vraie* de l'essai demeure sans peine très-rapprochée de + 15°, bien en deçà des limites indispensables.

En somme, il suffit de prendre les deux précautions à la fois : étendre l'acide de deux volumes d'eau, et produire l'action en tenant le flacon F dans un bain d'eau fraîche.

Sur la leucine et la tyrosine ; par MM. NEUBAUER et VOGEL (1).

I. — La *leúcine* ($+C^{12}H^{13}AzO^{4}$) a été d'abord obtenue comme produit de décomposition de substances animales riches en azote, aussi bien lors de la putréfaction de ces matières que par l'action des acides forts et des alcalis ; mais dans ces derniers temps on a reconnu qu'elle faisait partie constituante, à l'état normal

(1) Extrait du traité de MM. Neubauer et Vogel *Sur l'urine et les sédiments urinaires*. Librairie Savy.

comme à l'état pathologique, de différents organes et de tumeurs de l'homme et des animaux, où elle existe souvent en même temps que de la tyrosine. D'après les recherches récentes de *Radziejewsky*, la leucine se trouve à l'état normal dans le pancréas, dans la rate, dans les ganglions lymphatiques, les glandes salivaires, dans le corps thyroïde et le thymus, dans le foie, et peut-être aussi dans les reins; elle manque dans les testicules, les poumons, le cœur et les autres muscles, dans le cerveau, le sang, l'urine, la salive et la bile. A l'état pathologique, la leucine apparaît dans l'urine dans plusieurs maladies, le typhus, la variole, les affections hépatiques, mais surtout, et avec de la tyrosine, dans l'atrophie aiguë du foie. — *V. Gorup-Besanez* a trouvé de la leucine avec de l'asparagine dans le germe de la vesce.

La leucine impure, telle qu'on vient de la séparer des liquides animaux, cristallise en masses granuleuses, qui se présentent sous forme de sphères, le plus souvent colorées en jaunâtre, en partie striées concentriquement et munies çà et là de pointes fines; ces sphères, examinées au microscope, n'offrent aucune forme cristalline déterminée, mais fréquemment elles rappellent les cellules adipeuses sphériques (fig. 1). A l'état pur, la leucine

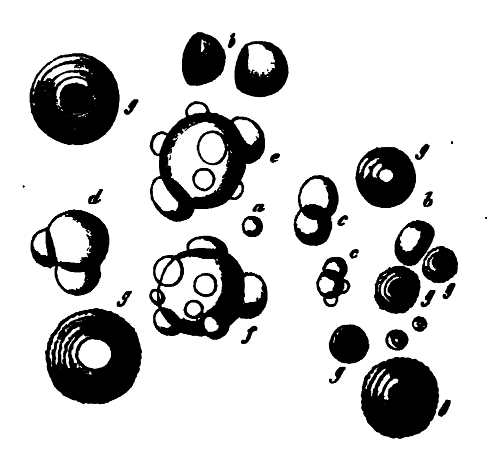


Fig. 1.

cristallise en groupes constitués par des lamelles ou des écailles, dont les contours sont souvent difficiles à distinguer. Fréquem-

ment on voit des angles isolés sous forme de lignes noires parfaitement nettes, de telle sorte qu'au premier coup d'œil plusieurs cristaux paraissent seulement comme des aiguilles capillaires se terminant par deux pointes.

La leucine pure forme des houppes cristallines blanches ; elle est grasse au toucher et n'a ni odeur ni saveur. L'eau la mouille difficilement, mais elle la dissout assez facilement ; elle est plus difficilement soluble dans l'alcool, et tout à fait insoluble dans l'éther. Les acides et les alcalis la dissolvent avec facilité.

Chauffée avec précaution à environ 170° dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités, la leucine se sublime, sans commencer par fondre, en masses floconneuses qui, entraînées par le courant d'air, voltigent la plupart dans l'air comme l'oxyde de zinc. — Lorsqu'on la chauffe plus fortement, à 180°, elle fond et se dédouble en acide carbonique et en amylamine.

Lorsqu'on met la leucine en contact avec les matières animales en putréfaction, ainsi que lorsqu'on la fond avec de l'hydrate de potasse, elle se transforme en acide valérianique et en même temps il se forme de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'hydrogène.

La leucine en solution alcaline est décomposée par le permanganate de potasse en ammoniaque, acide carbonique, acide oxalique et acide valérianique.

Si l'on chauffe la leucine dans un petit tube avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, il se dégage promptement l'odeur caractéristique du valéronitrile et celle de l'acide valérianique, si l'on pousse l'oxydation plus loin, en employant par exemple de l'acide sulfurique concentré.

II. — La *tyrosine* ($C^{18}H^{11}AzO^{6}$) se forme d'une manière tout à fait analogue à celle de la leucine, mais un peu après cette dernière, et le plus souvent à côté d'elle pendant la décomposition des matières animales riches en azote. D'après les recherches approfondies de *Radziejewski*, la tyrosine ne se rencontre nulle part dans l'organisation normale, mais dans les affections du foie on la trouve dans cet organe, dans la veine hépatique et dans la

veine porte, dans la bile des personnes atteintes de typhus, dans les crachats d'affections bronchiques croupeuses, etc. On la rencontre dans l'urine de personnes atteintes de typhus, de variole.

La tyrosine forme une masse cohérente, soyeuse et blanche comme la neige, qui consiste en longues aiguilles brillantes réunies en amas, et ces aiguilles sont elles-mêmes formées d'aiguilles plus petites groupés en étoiles (fig. 2). Dans une



Fig. 2.

solution ammoniacale, elle cristallise souvent en globules qui sont composés d'un grand nombre de fines aiguilles rayonnées et qui paraissent dentelées sur toute la périphérie, parce que de petits cristaux pointus dépassent le bord des globules. Lorsqu'on écrase sous le couvre-objet un globule de tyrosine de ce genre, il se divise en fragments, qui sont constitués par des aiguilles extrêmement fines (*Schérer*).

La tyrosine est sans odeur et sans saveur : elle est *très-difficilement soluble dans l'eau froide*, elle se dissout facilement dans l'eau bouillante, encore plus facilement dans les acides et dans les alcalis, mais elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on la chauffe, elle répand une odeur de phénol et de nitrobenzine (*Kühne*); *elle n'est pas sublimable.*

L'acide azotique évaporé avec précaution avec de la tyrosine donne, outre l'acide oxalique, un corps jaune qui est du nitrate de nitrotyrosine ; ce résidu est coloré en brun rouge foncé par la potasse et l'ammoniaque. — Si, sur une lame de platine, on évapore de la tyrosine avec de l'acide azotique (densité = 1,2), la tyrosine se dissout rapidement et se colore en jaune orange vif dès que commence à se faire sentir l'action de l'acide azotique chaud. Par l'évaporation, il reste un résidu brillant, transparent et coloré en jaune foncé : si sur ce résidu on verse quelques gouttes de lessive de soude, le liquide se colore immédiatement en jaune rouge foncé et laisse, lorsqu'on l'évapore, un résidu brun noir intense. *Schèrer* préfère cette réaction même à celle de *Piria*, à cause de sa facile réussite.

Si l'on mélange une solution de tyrosine bouillante avec une dissolution d'azotate de bioxyde neutre de mercure obtenue en traitant un excès de bioxyde de mercure avec l'acide azotique, il se produit un volumineux précipité blanc jaunâtre.

Si, dans une capsule de porcelaine, on arrose de la tyrosine avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, la tyrosine se dissout lorsqu'on chauffe doucement, et prend une couleur rouge passagère. Si, après avoir étendu avec de l'eau, on sature l'acide avec un lait de carbonate de baryte, si l'on fait bouillir pour décomposer le bicarbonate de baryte, et si l'on ajoute au liquide filtré une solution *neutre* et étendue de perchlorure de fer, il se produit une belle couleur violette. Il ne faut pas que de grandes quantités de leucine soient mélangées avec la tyrosine. Cette réaction est très-sensible ; avec une liqueur contenant 1/6,000 de tyrosine, dans un tube d'essai ordinaire, la couleur paraît encore rouge rose vif ; avec une couche de 6 centimètres d'épaisseur, le liquide contenant 1/25,000 de tyrosine, on observe encore d'une manière évidente une coloration rouge rose, et il en est de même pour une liqueur contenant 1/45,000 de tyrosine et examinée sous une épaisseur de 24 centimètres (*Piria*, *Städeler*).

Une excellente méthode a été indiquée par *W. Kühne* (1), pour la préparation de la tyrosine ; le pancréas d'un animal bien nourri, et auquel on a

(1) *Archiv. f. pathol. Anat.*, t. XXXIX, p. 1. *Zeitschrift. f. analyt. Chemie*, t. VI, p. 282.

donné encore, cinq ou six heures avant sa mort, une alimentation abondante, est pesé frais, haché et trituré en une bouillie fine avec de l'eau et du sable; à la bouillie ainsi obtenue on ajoute dix fois son poids de fibrine de sang brute, et l'on mélange le tout avec 12 ou 15 parties d'eau, qu'il est convenable de chauffer préalablement avec la fibrine à 45°. En agitant fréquemment, on maintient la masse à cette température pendant quatre ou cinq heures, puis on ajoute un peu d'acide acétique et l'on chauffe à l'ébullition. On passe ensuite sur une toile, on évapore le liquide jusqu'à consistance de sirop peu épais et lorsqu'il est encore chaud on le mélange et l'agite dans un ballon avec de l'alcool concentré jusqu'à ce qu'il se produise un dépôt floconneux bien apparent. Après le refroidissement on filtre pour séparer ce dépôt, et l'on concentre le liquide filtré par distillation jusqu'à ce qu'il forme à chaud une bouillie épaisse. Lorsque la masse a été abandonnée dans un lieu froid, pendant un jour, on la sépare autant que possible de l'eau mère en la versant sur un filtre, on lave avec un peu d'eau froide et ensuite on suspend dans une grande quantité d'eau à environ 50°; toute la leucine entre en dissolution, tandis que la tyrosine reste presque blanche. Pour purifier celle-ci, on fait cristalliser d'abord dans l'eau bouillante et ensuite, pour obtenir de gros cristaux, dans l'acide chlorhydrique ou dans l'ammoniaque (1).

Recherche qualitative de la tyrosine et de la leucine. — Dans l'atrophie aiguë du foie, l'urine renferme presque constamment de grandes quantités de leucine et de tyrosine, tandis que dans le même temps on ne trouve dans ce liquide que des traces des substances telles que l'urée, qui, à l'état normal, représentent le produit final de la métamorphose de la matière. Souvent, une urine de ce genre dépose spontanément un sédiment jaune verdâtre peu cohérent et constitué par des amas globuleux d'aiguilles de tyrosine; en outre, cette urine, évaporée sur le porte-objet, laisse de nombreux cristaux de ces deux substances. Pour obtenir de grandes quantités de tyrosine et de leucine, *Frerichs* débarrassa des matières colorantes et extractives une urine de ce genre, qui donnait également d'une manière nette la réaction des pigments biliaires, et dans ce but il la précipita aussitôt après son extraction à l'aide de la soude avec de l'acétate de plomb basique; cela fait, il filtra, précipita dans le liquide filtré l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, et concentra le liquide clair. Au bout de vingt-quatre

(1) On peut obtenir la leucine en traitant à chaud de la râpure de corne par l'acide sulfurique étendu d'eau, ajoutant à la liqueur un lait de chaux, puis de l'acide oxalique, et enfin faisant évaporer la solution.

heures, il s'était séparé une quantité de tyrosine suffisante pour plusieurs analyses élémentaires. On fait cristalliser dans l'eau bouillante la tyrosine obtenue, et avec les cristaux on fait les essais chimiques et microscopiques. — Pour découvrir la leucine, on traite d'abord le résidu d'évaporation avec de l'alcool absolu froid, tant que celui-ci dissout encore quelque chose, et ensuite on l'épuise avec de l'alcool bouillant de force ordinaire; alors il reste ordinairement une substance visqueuse brun foncé, soluble dans l'eau et qui contient le reste de la tyrosine. La solution alcoolique obtenue en dernier lieu est évaporée à consistance sirupeuse, et dans le résidu abandonné à un long repos la leucine qui peut être présente se dépose sous la forme des globules précédemment décrits, et que l'on soumet aux essais microscopiques et chimiques. Mais auparavant il est plus convenable de purifier encore la leucine obtenue et débarrassée le plus possible de l'eau mère en la comprimant entre des feuilles de papier, et, dans ce but, on peut se servir du composé qu'elle forme avec l'oxyde de plomb; avec de l'ammoniaque on rend fortement alcaline la solution aqueuse de la leucine, et ensuite on y verse une solution d'acétate neutre de plomb ou de sous-acétate de plomb, tant qu'il se forme un précipité. On rassemble le précipité sur un filtre, on le lave seulement *un peu*, on le suspend dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. Après l'évaporation, le liquide filtré déposera des cristaux de leucine pure (*Lehmann*). Si l'urine contenait de l'albumine, il faudrait auparavant coaguler celle-ci par la chaleur et employer le liquide filtré pour la recherche de la tyrosine et de la leucine. Une urine de ce genre doit être examinée à l'état frais.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur les corps composés susceptibles de se produire à une température très-supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète; par MM. Troost et Hautefeuille.

On sait que la plupart des corps se décomposent sous l'in-

fluence de la chaleur et que leur décomposition est complète, si l'on élève suffisamment la température.

Il semblait naturel d'admettre qu'au-dessus de cette température ces composés ne pourraient plus exister. Nous avons cependant démontré, par l'étude de plusieurs composés du silicium, que cette conclusion est trop absolue.

I. Le sesquichlorure de silicium en particulier, très-stable à la température ordinaire, commence à se décomposer vers 350°; sa décomposition est complète vers 800°. Elle peut se représenter par la formule

$$2Si^2Cl^3 = 3SiCl^2 + Si.$$

Cependant le sesquichlorure reprend naissance si l'on met en présence à 1,200° environ, dans un tube de porcelaine, les produits de sa décomposition :

$$3SiCl^2 + Si = 2Si^2Cl^3.$$

On peut isoler le sesquichlorure ainsi formé en le refroidissant brusquement. Si on le laisse arriver lentement dans les parties du tube de porcelaine où la température ne dépasse pas 800°, il s'y décompose en donnant du silicium cristallisé qui ne tarde pas à obstruer le tube. Au lieu de recueillir du sesquichlorure qui bout à 146°, on n'obtient dans ce cas que du bichlorure bouillant à 58°.

Le sesquichlorure de silicium présente donc une grande stabilité à une température très-supérieure, aussi bien qu'à une température inférieure à celle qui détermine sa décomposition complète.

Nous avons observé des phénomènes semblables avec le protochlorure de silicium et le sous-fluorure de silicium.

Ces faits ne sont pas restés isolés; en effet, M. Ditte a constaté que les acides sélénhydrique et tellurhydrique, si faciles à décomposer par la chaleur en leurs éléments, peuvent se reproduire aux dépens de ces mêmes éléments à une température plus élevée que celle à laquelle ils se décomposent.

II. Le platine chauffé à 1,400° environ n'est ni fusible ni volatil, qu'on opère dans l'azote, dans l'oxygène ou dans l'hydrogène. Mais si, sur ce métal ainsi chauffé dans un tube de

porcelaine au milieu d'une atmosphère d'un gaz inerte, on fait arriver quelques bulles de chlore, on constate qu'il se dépose, dans les parties du tube qui sont à une température moins élevée, de très-petits cristaux de platine. Ce métal se conduit donc comme s'il était volatil dans le chlore. Cette volatilisation apparente du platine, qui rappelle celle que nous avons signalée pour le silicium, s'explique de la même manière : elle est le résultat de la décomposition par abaissement de température d'un chlorure de platine formé à une température très-élevée.

Pour isoler ce chlorure, nous avons adopté une disposition qui, en déterminant son refroidissement brusque, empêche sa décomposition. Le tube de porcelaine contenant le platine chauffé à 1,400° est traversé, suivant son axe, par un tube de verre mince maintenu froid par un courant d'eau (tube chaud et froid). Le produit qui prend naissance par l'action du chlore sur le platine à 1400° vient se déposer sur la partie inférieure du tube froid. Nous avons pu le recueillir, l'analyser et reconnaître que c'est du protochlorure de platine.

Ce chlorure présente donc un nouvel exemple de corps capables de se produire à une température plus élevée que celle qui détermine leur décomposition complète.

III. L'ozone est, d'après nos expériences, comme les composés du silicium indiqués plus haut, et comme le protochlorure de platine, susceptible de prendre naissance à une température supérieure à celle qui en détermine la décomposition.

On sait que l'ozone passe à l'état d'oxygène ordinaire à une température d'environ 250°. Nous avons cependant pu constater qu'il se produit de l'ozone quand on maintient, dans un tube de porcelaine, de l'oxygène, à une température de 1,300 à 1,400°.

En effet, si le tube contenant l'oxygène à cette température est traversé, suivant son axe, par un tube d'argent maintenu froid au moyen d'un courant d'eau, la surface de ce tube froid se recouvre d'un enduit de bioxyde d'argent, insoluble dans l'acide acétique, soluble, avec dégagement de gaz, dans l'ammoniaque : c'est exactement ce que l'on eût obtenu à la tem-

pérature ordinaire avec de l'oxygène ozonisé par les méthodes connues.

Si par un tube de petit diamètre, logé dans le tube froid, on extrait l'oxygène ozonisé par l'action de la chaleur et brusquement refroidi, on peut produire la décoloration de l'indigo et les réactions caractéristiques de l'ozone. Si, au lieu d'être brusquement refroidi, l'oxygène ozonisé traverse les parties du tube de porcelaine où la température est de moins en moins élevée, il subit une décomposition complète et l'on ne recueille que de l'oxygène ordinaire.

IV. Proust a observé qu'au chalumeau ordinaire l'argent donne un enduit contenant un peu d'oxyde d'argent. MM. H. Sainte-Claire-Deville et Debray ont constaté que, si l'on refroidit brusquement la vapeur émise par l'argent en ébullition au contact de l'air, on obtient de l'argent métallique mélangé d'une petite quantité d'oxyde d'argent. On pouvait donc se demander si l'oxyde d'argent, corps si facilement décomposable par la chaleur, s'était réellement produit à une température élevée ou s'il n'avait pas plutôt pris naissance par une réaction entre de l'argent déjà froid et de l'oxygéne encore très-chaud et par suite ozonisé. Pour analyser ce phénomène, nous avons déterminé la vaporisation de l'argent dans un tube de porcelaine chauffé a 1,400° et traversé suivant son axe par un tube bien refroidi au moyen d'un courant d'eau. Nous avons ainsi recueilli sur le tube froid de l'argent métallique mêlé à une très-forte proportion de protoxyde d'argent.

Or, dans des expériences préliminaires faites avec ce même tube, expériences qui nous ont servi à montrer la production de l'ozone, nous avons constaté que l'argent froid ne donne au contact de l'oxygène très-chaud que du bioxyde d'argent sans trace de protoxyde.

La présence du protoxyde d'argent dans le dépôt d'argent métallique formé sur le tube froid montre donc que le protoxyde d'argent existait dans les gaz très-chauds. Ainsi le protoxyde d'argent, bien que décomposable à basse température, peut se produire à une température très-elevée comme les autres corps que nous venons d'étudier.

En résumé, il n'est pas légitime de conclure, de ce qu'un

corps est décomposable par la chaleur à une température déterminée, qu'il ne pourra pas exister à une température plus élevée : c'est ce que démontrent les faits que nous venons d'établir pour le protoxyde d'argent, l'ozone, le protochlorure de platine, ainsi que pour le sesquichlorure, le protochlorure et le sous-fluorure de silicium.

Méthode pour retirer le platine des chloroplatinates; par M. Duvillier. — On prend 100 grammes de chloroplatinate de potasse, 50 grammes de formiate de soude sec, 50 centimètres cubes de soude à 30° B. et un litre d'eau environ. On porte à l'ébullition dans une fiole chauffée au bain de sable, la solution du formiate de soude, additionnée de la soude caustique; puis on y fait tomber par petites portions le sel de platine. Il se fait une vive effervescenee, due au dégagement d'acide carbonique provenant de la réduction du sel de platine; on attend que l'effervescence se soit calmée avant de faire une nouvelle addition de chloroplatinate, puis on maintient l'ébullition environ un quart d'heure. Le platine pulvérulent se rassemble, on décante la liqueur et on lave à plusieurs reprises la poudre métallique avec de l'eau bouillante acidulée par l'acide clorhydrique. La poudre de platine ainsi obtenue peut être transformée immédiatement en chlorure de platine sans qu'il soit nécessaire de la sécher.

Les liqueurs provenant du dosage de la potasse par le chlorure de platine, formées de chlorure de platine et de chloroplatinate de soude, en solution dans l'alcool et l'éther, sont traitées, après distillation, par la soude caustique et le formiate de soude à chaud. L'auteur s'est assuré qu'il ne reste jamais de platine en dissolution dans les liqueurs soumises à l'action des formiates.

Sur l'isomérie du pouvoir rotatoire dans les camphols; par M. de Montgolfier. — Il résulte des recherches de l'auteur que lorsqu'on transforme le camphre en camphol, par l'action de la potasse alcoolique ou par celle du sodium,

on obtient un mélange de deux corps isomères, l'un droit et l'autre gauche. Ce dernier se transforme facilement en camphol droit, identique avec le bornéol, ou même en camphène. Le bornéol droit, formé simultanément, est infiniment plus stable et n'est pas susceptible de se transformer en gauche, au moins d'une manière notable. Lorsqu'on chauffe avec un acide le mélange de gauche et de droite ou qu'on le porte à 350°, il y a transformation de même sens que si l'on partait du gauche instable pur : le droit persiste inaltéré pendant que le gauche se transforme en droit; on peut obtenir ainsi des corps d'apparence inactive, comme produits transitoires, mais on arrive finalement au camphol dextrogyre absolument pur + 37°.

Ce pouvoir rotatoire + 37° (42° pour la teinte sensible) est aussi celui du bornéol naturel. Biot a donné 33°,4 pour la teinte sensible, mais l'auteur pense que quelque cause d'erreur se sera introduite dans les expériences de Biot. Le bornéol artificiel est donc complétement identique avec le bornéol naturel (camphre de Bornéo).

Influence de la pression sur les phénomènes chimiques; par M. Berthelot. — M. Quincke a observé qu'en mettant l'acide sulfurique avec le zinc, la pression de l'hydrogène développé était dans les premiers jours de 1 1/2 à 10 atmosphères, suivant la nature des appareils; s'est élevée en cinq mois jusqu'à 27 et 54 atmosphères; en dix-sept ans jusqu'à 25 et 126 atmosphères.

Ces expériences, ajoute M. Berthelot, faites en dehors de toute idée préconçue, prouvent que le dégagement de l'hydrogène n'est pas arrêté par la pression, mais seulement ralenti, la grandeur du ralentissement dépendant des dispositions spéciales des appareils. Elles peuvent être regardées comme une confirmation des expériences et des idées que M. Berthelot avait émises à ce sujet, il y a une dizaine d'années, dans un mémoire inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XVIII, p. 95. Ainsi, ce n'est pas l'affinité chimique qui se trouve modifiée, mais simplement l'étendue et la nature de la surface d'attaque du métal par l'acide, le métal se recouvrant d'une couche gazeuse et adhérente, tandis que l'acide

se sature dans son voisinage. Plus on atténue l'influence de cette double cause, plus l'action est rapide; mais, dans tous les cas, *lente* ou rapide, elle se poursuit peu à peu, tant qu'il reste de l'acide à saturer.

Sur un fer métallique trouvé à Santa-Catarina (Brésil); par M. Damour. — Ce métal, que l'on présume être d'origine météorique, est en masse compacte, présentant la couleur et l'éclat particuliers au fer forgé. Il se laisse entamer à la lime. Quoique malléable, on peut le briser aisément sous une forte pression. Sa cassure est à grains fins. Réduit en limaille et humecté d'eau, il ne s'oxyde pas au contact de l'air humide et résiste à l'action des acides sulfurique et chlorhydrique dilués.

Ce fer, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants : fer, 0,636; nickel, 0,339; cobalt, 0,014; soufre, 0,001, carbone, 0,002; silicium, 0,0001 et phosphore, 0,0005. Il résulte de cette analyse : 1° que les faibles quantités de carbone et de silicium contenues dans ce fer approchent beaucoup de celles que l'on constate dans les meilleures qualités de fer obtenues dans l'industrie; 2° que la proportion de nickel que renferme cet alliage naturel dépasse notablement celle que l'on rencontre dans les fers météoriques connus jusqu'à ce jour.

M. Boussingault a fait observer, à la suite de cette communication, qu'en alliant à l'acier 5, 10, 15 de nickel pour 100, les culots d'alliage, après avoir été forgés, étirés, acquéraient un très-bel aspect et prenaient un très-beau poli, mais lorsqu'on les immergeait dans l'eau, s'oxydaient peut-être plus rapidement que ne le faisait une barre d'acier ne renfermant pas de nickel. Mais M. Boussingault a constaté qu'un alliage composé de 62 d'acier er de 36 de nickel ne s'est pas rouillé au contact de l'air et de l'eau.

Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène; par M. Haller. — L'auteur a traité 10 grammes d'anthracène dissous dans de l'acide acétique cristallisable par 30 grammes d'acide chlorochromique débarrassé de chlore par un courant d'acide carbonique. Il a versé ensuite la liqueur verte dans de

l'eau distillée, puis il a recueilli sur le filtre le précipiié jaunâtre formé, il l'a lavé, séché et en partie sublimé dans une cornue. Une autre partie a été dissoute dans l'alcool.

Le sublimé et les cristaux obtenus en faisant évaporer la liqueur alcoolique se présentent sous la forme de magnifiques aiguilles possédant toutes les propriétés de l'anthraquinone. Elles sont solubles dans l'acide sulfurique avec coloration jaune rougeâtre; fondues avec la potasse, elles donnent une masse violette. Elles ne contiennent pas de chlore.

Sur l'acide leucolinique; par M. DEWAR. — L'auteur a dissous 129 grammes de leucoline extraite du coaltar (base isomère avec la quinoline du quinquina) dans un équivalent d'acide sulfurique; la solution étendue d'eau a été ensuite oxydée par 100 grammes de permanganate de potasse; la solution rendue légèrement alcaline, séparée par filtration de l'oxyde de manganèse et réduite à un petit volume, fournit une forte proportion de sulfate de potasse cristallisé par le refroidissement. La liqueur mère, ayant été acidulée avec de l'acide sulfurique étendu, donne un mélange brut d'acides résineux. Ce mélange brut ainsi obtenu, bouilli longtemps avec de l'eau, filtré pour lui enlever la matière huileuse et traité par le noir animal, abandonne, en se refroidissant, des cristaux d'un acide bien défini.

Ces cristaux sont en grande partie formés d'*acide leucolinique* $C^8H^9AzO^8$. On peut l'obtenir en lames incolores ou en aiguilles par quelques cristallisations. L'acide pur fond à 162°, est lentement volatilisé, quand on le chauffe à 110°, et sa vapeur a une odeur aromatique caractéristique. Il est faiblement soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther.

Les sels de cet acide sont solubles, excepté les sels de plomb, de mercure et de fer. Les sels d'argent cristallisent sous la forme de fines aiguilles.

L'acide leucolinique chauffé avec de la chaux sodée à une chaleur rouge faible dépose du charbon et fournit un produit de distillation huileux et alcalin, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et donnant les réactions caractéristiques du pyrrol. Débarrassée du pyrrol, cette huile a tous les caractères phy-

siques et chimiques de l'aniline. La seule substance associée avec l'aniline paraît être l'ammoniaque. Il suit de là que l'acide, chauffé avec de la chaux potassée, subit la réaction

$$C^9H^9AzO^3 = C^6H^7Az + CO^2 + H^2O + C^2.$$

Quand on prend le sel de potasse brut à la place de l'acide pur et qu'on le fond avec un excès de potasse, il se dégage de l'ammoniaque et l'on trouve de l'acide salicylique en solution.

Recherches sur les eugénols substitués; par M. Cahours. — L'auteur a continué dans cette note ses recherches sur les eugénols substitués. (Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV p. 523.) L'*éthylène eugénol* prend naissance dans l'action réciproque du dibromure d'éthylène et de l'eugénol potassé; il est attaqué par le permanganate de potasse à la manière du méthyl et l'éthyleugénol; dans ce contact se forme un sel de potasse dont on met l'acide en liberté par l'addition de l'acide chlorhydrique.

Cet acide, que M. Cahours désigne sous le nom d'*éthylène diméthylprotocatéchique*, est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé fortement, il s'altère en répandant une odeur de vanille très-prononcée. Sa composition est représentée par la formule $C^{36}H^{18}O^{16}$.

L'acide nitrique l'attaque sous l'influence de la chaleur, en dégageant des vapeurs rutilantes; par le refroidissement de la liqueur, il se dépose des cristaux transparents d'un jaune clair.

Lorsqu'on fait agir au bain-marie et en ballons scellés le dibromure de triméthylène sur l'eugénol potassé en présence de l'alcool, il se forme un dépôt abondant de bromure de potassium, et le ballon étant retiré du bain, le liquide surnageant se remplit bientôt de beaux cristaux. Ces derniers, étant purifiés, forment, en cristallisant dans l'éther, de magnifiques aiguilles satinées, parfaitement incolores. Ce produit fond à 82°,5, et a pour formule $C^{46}H^{28}O^8$; c'est le *propylène eugénol*, homologue immédiatement supérieur de l'éthylène eugénol.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Notes sur l'Exposition des quinquinas et la section quinologique du Congrès international de botanique et d'horticulture d'Amsterdam; par M. PLANCHON.

Au commencement d'avril dernier, un Congrès international de botanique, d'horticulture et de produits végétaux réunissait à Amsterdam un nombre considérable de savants, venus des diverses régions de l'Europe. Une exposition internationale se tenait en même temps dans le palais de l'Industrie et dans les jardins qui l'entourent. De belles plantes aux éclatantes couleurs, quelques espèces nouvelles, des variétés horticoles récemment introduites attiraient l'attention des horticulteurs et des botanistes, tandis que, moins brillants, mais plus utiles, les produits importants des colonies hollandaises appelaient l'examen des commerçants et des pharmacologistes.

Ce serait sortir du cadre des études ordinaires du journal que de rapporter ici nos impressions sur l'accueil si cordial fait par les habitants d'Amsterdam et de ses environs aux membres du congrès et du jury; sur l'aspect si original du pays; sur ces cultures si renommées de jacinthes et de tulipes, qui, au moment de notre passage, couvraient des champs entiers d'un magnifique tapis aux couleurs variées. Nous ne parlerons pas même, du moins aujourd'hui, quoique le sujet fût ici parfaitement à sa place, de l'installation d'une de ces officines hollandaises, qu'annonce assez pittoresquement la tête grimaçante d'un malheureux patient en proie à l'action de l'émétique. Nous voulons concentrer en ce moment toute l'attention sur une question toute spéciale : celle de la quinologie.

L'exposition des produits était, à vrai dire, surtout et avant tout une exposition des quinquinas de Java. On voyait, il est vrai, dans la même salle, une série très-intéressante de sucs naturels provenant d'un nombre considérable d'espèces à caout-

chouc, de beaux échantillons de vanille, etc. Mais la plus large place était accordée aux écorces fébrifuges, que les Hollandais sont fiers, à si juste titre, d'avoir les premiers introduites sur les montagnes de l'ancien continent. L'Angleterre n'avait envoyé aucun des spécimens de ses plantations indiennes; l'Amérique du Sud n'était représentée que par quelques échantillons d'écorces boliviennes de M. Schukraft, consul hollandais dans ces régions: c'étaient donc les produits de Java que le jury avait surtout à examiner. C'est d'eux aussi que nous nous occuperons tout d'abord.

Tout le monde sait maintenant qu'il y a vingt-cinq ans environ, le gouvernement hollandais a eu l'heureuse idée de transporter les arbres à quinquina de la Cordillère des Andes dans les montagnes de Java. Aujourd'hui, après bien de la peine, des plantations florissantes sont établies dans les colonies hollandaises; des photographies nombreuses, prises sur nature, donnaient aux visiteurs de l'exposition une idée de la prospérité de ces cultures. Des troncs d'arbres, atteignant parfois la grosseur de la cuisse, montraient le développement que commencent à prendre ces espèces; enfin les écorces exposées, à côté des échantillons botaniques, prouvaient d'une manière évidente le succès de l'entreprise.

Ce qui le prouve mieux encore que l'exposition de spécimens isolés, ce sont les ventes, qui se font maintenant chaque année, des écorces principales provenant de ces plantations. Une pareille adjudication a eu lieu pendant notre séjour, et nous avons pu, grâce à l'obligeance de M. de Vrij, nous y procurer les échantillons, que la Société de pharmacie a vus dans sa séance du mois de juin. Nous extrayons du tableau très-intéressant, qui a été imprimé à propos de cette vente, les renseignements suivants :

On a vendu 188 caisses et 498 balles d'écorces faisant en tout un poids de 91,543 1/2 kilogrammes.

Les espèces principales exploitées avec profit sont les *Cinchona succirubra* Pav., *C. Calisaya* Wedd., *C. officinalis* L.

Le *C. succirubra* Pav., source de nos quinquinas rouges, fournit à lui seul à la vente 38,769 kilos d'écorce, contenant dans les meilleures qualités 10 p. 1,000 de quinine, 48 de cin-

chonidine, 20 de cinchonine, 8 d'alcaloïdes amorphes; en somme, 68 p. 1,000 d'alcaloïdes. On voit que la cinchonidine est la base qui domine dans ces écorces.

Le *C. Calisaya* Wedd. réussit bien à Java, mieux qu'aux Indes anglaises. Il était représenté dans la vente d'avril dernier par 42,579 kilos d'écorces, appartenant à diverses formes de cette espèce précieuse. La variété la plus riche est celle que l'on a appelée *C. Calisaya Ledgeriana;* elle donne jusqu'à 72 p. 1,000 de quinine, plus 3 de cinchonine et 8 d'alcaloïdes amorphes; en somme, 83 p. 1,000 d'alcaloïdes. Les sortes inférieures contiennent encore 39 p. 1,000 de quinine.

Les autres variétés *C. Calisaya Javanica, C. Calisaya Schukraft* donnent une bien moindre proportion de quinine, de 8 à 12 p. 1,000 seulement. La proportion de cinchonine y est aussi forte ou même plus forte que celle de la quinine.

A côté du *C. Calisaya,* il faut placer le *C. Hasskarliana,* que quelques auteurs regardent comme provenant du croisement du *C. Calisaya* avec une autre espèce. Il y avait à la vente 4,740 kilos des écorces de cet arbre. Leur rendement en quinine est de 18 à 20 p. 1,000; en cinchonine, de 8 à 10; en somme, de 41 à 45 p. 1,000 d'alcaloides.

Le *Cinchona officinalis* L. (*Cinchona Condaminea*), qui, en Amérique, fournit les écorces grises de Loxa, vient aussi à Java, et, chose remarquable, il donne là une proportion de quinine de beaucoup supérieure à celle qu'on trouve d'ordinaire dans les quinquinas gris. Nous voyons, en effet, indiqués dans le tableau de vente les nombres de 35, 38, 40 p. 1,000 de quinine, tandis qu'il n'y a guère que 8 à 9 p. 1,000 de cinchonine. Les quinquinas de Loxa, obtenus dans ces conditions, ne sont plus, on le voit, des quinquinas à cinchonine, mais bien plutôt, comme les Calisayas et les bonnes espèces de la Nouvelle-Grenade, des quinquinas à quinine. On en avait envoyé de Java 3,751 pour la vente.

Nous n'indiquerons que pour mémoire le *C. Pahudiana,* qui ne donne que des proportions bien faibles d'alcaloïdes, 7 pour 1,000 au maximum. C'est une espèce qui a parfaitement prospéré dans les cultures de Java, mais qui, malheureusement, ne

peut fournir que des produits très-inférieurs. Il n'y en avait en vente que 482 kilos.

Enfin on offrait 960 kilos du *C. Caloptera*, espèce de valeur moyenne, donnant 36 p. 1,000 d'alcaloïdes, sur lesquels 4 de quinine, 20 de cinchonine, 10 d'alcaloïdes amorphes et 2 de cinchonidine.

Toutes ces écorces sont obtenues à Java sans l'intervention des procédés de moussage, qu'on emploie aux Indes anglaises pour multiplier la production des écorces sur un même pied et en augmenter la richesse en quinine. Ne serait-il pas opportun d'appliquer les mêmes procédés dans les Indes néerlandaises? Telle est la question qui vient naturellement à l'esprit et sur laquelle la section quinologique du Congrès était appelée à donner son avis.

Cette section était parfaitement qualifiée pour traiter une pareille question. Elle comptait en effet parmi ses membres : MM. Weddell, qui, par son *Histoire naturelle des Quinquinas*, a fondé la quinologie moderne; Howard, qui, mieux que personne, est au courant des progrès de la culture des *Cinchonas* dans les Indes, et qui vient de résumer ses observations dans son bel ouvrage : *The East Indian Quinology;* Hasskarl, l'introducteur des quinquinas à Java; Phœbus, de Giessen, qui a si consciencieusement étudié les caractères histologiques des écorces décrites par Bouchardat et Delondre; Vogl, qui a fait un travail analogue sur les écorces de la collection de Vienne; de Vrij, qui poursuit constamment l'étude des alcaloïdes des cinchonas; Kerner, de Francfort, qui joint à l'étude de ces alcaloïdes en eux-mêmes celle de leur action physiologique et thérapeutique; Jobst, dont la maison, bien connue en Allemagne, avait exposé toute une série de produits chimiques retirés du quinquina; Schaër, de Suisse, collaborateur de Flückiger et rédacteur de la dernière édition de la *Pharmacopée helvétique;* puis Rijk, Coster, Walter, etc, d'Amsterdam, qui apportaient le concours de leurs connaissances en matière médicale et de leur expérience en thérapeutique. Il m'a paru intéressant de résumer ici les principaux sujets qui ont été soulevés et les renseignements qu'ont bien voulu fournir au Congrès des hommes aussi compétents en ces matières. Je les extrais du

compte rendu officiel, que la section a bien voulu me charger de rédiger en qualité de secrétaire.

M. Weddell, président de la section, pose tout d'abord la question du programme : « Quelle méthode faut-il suivre de « préférence pour obtenir l'écorce du quinquina et l'expérience « a-t-elle appris quelque chose de particulier sur les diverses « manières d'opérer sur les diverses espèces de *Cinchona?* »

On a remarqué que lorsqu'on enlève une partie de l'écorce d'un *Cinchona*, même un anneau complet, intéressant toute la circonférence de l'arbre, si l'on a le soin de recouvrir la blessure de mousse, une nouvelle écorce se reproduit, à la condition que la couche génératrice (*cambium*) ait été respectée dans cette opération. Bien plus, l'écorce ainsi reproduite est plus riche en quinine que l'écorce primitive. Cette observation, faite par Mac Yvor, le savant directeur des plantations des Nielgherries, a été le point de départ du traitement qu'on a appliqué aux *Cinchonas* introduits dans les Indes anglaises. Quant aux détails sur le mode d'opération généralement suivi, ils sont indiqués avec soin, d'après Mac Yvor, dans l'ouvrage de M. Howard : Quoiqu'on pût, à la rigueur, faire des incisions annulaires à l'arbre et obtenir ainsi une régénération de l'écorce, on arrive plus sûrement et plus vite en découpant sur le tronc des bandes longitudinales. Pour cela, l'opérateur prend un arbre âgé de huit ans environ; il fait une incision horizontale, aussi haut qu'il peut atteindre, puis, de chacune des extrémités de cette incision, deux autres verticales jusqu'à la base du tronc. Écartant ensuite avec un couteau l'écorce du bois au niveau de l'incision supérieure, il la sépare peu à peu avec les doigts jusqu'au bas de l'arbre et la coupe en ce point. Il obtient ainsi une bande ou une sorte de ruban plus ou moins long. Supposons que l'arbre ait 28 pouces de circonférence, on détache neuf de ces bandes, ayant chacune 1 pouce 1/2 de largeur. Il reste alors sur le tronc neuf autres bandes adhérentes au bois et ayant la même largeur que les intervalles dénudés. On entoure de mousse le tronc tout entier, en la maintenant à l'aide de quelques fibres. On préserve ainsi de l'air et de la lumière les surfaces mises à nu; il en résulte tout d'abord une cicatrisation rapide, comme cela se produit dans les tissus ani-

maux; puis une augmentation de la quinine dans les parties renouvelées. Au bout de six à douze mois, les bandes d'écorce qui étaient restées intactes et adhérentes au tronc sont enlevées, et l'espace qu'elles laissent à nu est moussé avec soin. Vingt-deux mois après, il s'est formé, à la place des premières bandes enlevées, une nouvelle écorce qui est plus épaisse que l'écorce naturelle de même âge. On enlève cette écorce renouvelée, et l'on mousse la nouvelle plaie ainsi produite. Six à douze mois plus tard, c'est le moment d'enlever les bandes voisines, celles qui se sont produites à la place de l'écorce qui avait été tout d'abord laissée adhérente, et ainsi alternativement. On a obtenu de cette facon de l'écorce cinq fois renouvelée sur la même place.

Il résulte des faits précédents qu'on peut tirer d'un tronc de quinquina trois sortes d'écorces :

1° L'*écorce naturelle*, qui n'a subi aucun traitement spécial;

2° L'écorce primitive, recouverte de mousse pendant un certain temps, *écorce moussée* (*mosed bark*);

3° L'*écorce renouvelée* (*renewed bark*).

Cette dernière met en moyenne dix-huit mois pour se produire.

Ainsi obtenue, elle présente, d'après M. Howard, dans la disposition de ses éléments anatomiques, quelques particularités qui la font distinguer assez facilement de l'écorce primitive. Les cellules de la couche herbacée (placée au-dessous de la couche subéreuse) ont une direction radiale qui donne à cette portion un aspect strié de dedans au dehors. Dans l'écorce ordinaire, les cellules sont, au contraire, étendues dans le sens tangentiel, et les stries, lorsqu'elles existent, sont en courbes concentriques.

Mais le fait le plus saillant, celui qui a une importance capitale, c'est l'accroissement considérable, sinon de la somme des alcaloïdes, au moins de la quinine, qui est regardée comme le plus important de tous.

M. de Vrij confirmant les observations de M. Howard, communique les résultats d'un travail inédit dont nous extrayons les chiffres suivants :

Les écorces récoltées sur un même arbre, appartenant à l'espèce *C. succirubra*, ont donné à l'analyse chimique :

a L'écorce naturelle, non moussée.	9,28 p. 100 d'alcaloïdes, dont	1,16	de quinine.
b L'écorce moussée. . . .	10,27	—	1,36	—
c L'écorce renouvelée. . .	10,10	—	4,60	—

On le voit, la somme totale d'alcaloïdes n'a que très-peu augmenté; mais une partie notable a dû se tranformer en quinine, puisque cette dernière base est quatre fois plus abondante dans les derniers échantillons que dans les premiers.

On peut se demander si cette augmentation dans les proportions de quinine se fait progressivement d'une génération à l'autre. M. de Vrij croit, d'après les observations qu'il a faites sur des échantillons appartenant à quatre générations successives, produites sur un même arbre, que le rendement est sensiblement aussi élevé dans la première écorce renouvelée que dans les autres. Il ne paraît donc pas que la richesse en quinine aille en augmentant d'une manière continue; mais elle atteint probablement son *maximum* dès le premier traitement.

Les faits précédents sont actuellement admis et hors de toute contestation. Reste à savoir quels résultats ces procédés peuvent donner au point de vue financier, et si la somme de travail qu'ils nécessitent sera suffisamment rémunérée dans toutes les circonstances.

A cet égard, M. de Vrij fait observer que le moussage n'a pas toujours bien réussi; dans le Sikkim britannique, par exemple, les troncs dénudés ont été envahis par les fourmis et l'opération a été compromise. Mais ce sont là des conditions spéciales, dont on ne peut tenir compte qu'à titre d'exceptions. Il faut des soins particuliers dans le choix de la mousse, dans le traitement lui-même; mais, moyennant ces précautions, on réussit parfaitement, et il y a telle société particulière qui, dans les Nielgherries, emploie généralement le moussage et arrive à réaliser de beaux bénéfices.

M. Kerner confirme l'opinion de M. de Vrij. Dans ces derniers temps, il est fréquemment arrivé, sur le marché de Londres, des écorces renouvelées venant de Madras; M. Kerner a pu, par l'analyse, se convaincre de leur excellente qualité. Ces

écorces se payent quatre ou cinq fois le prix des écorces ordinaires, retirées des mêmes espèces de Cinchona.

On peut cependant se demander si les procédés de renouvellement des écorces seraient également rémunérateurs pour toutes les espèces. En effet, comme ce n'est pas la somme totale des alcaloïdes qui est sensiblement augmentée, mais surtout la quantité relative de quinine par rapport aux autres bases (particulièrement par rapport à la cinchonidine), la méthode du moussagepourrait bien avoir beaucoup moins de valeur pour les espèces riches surtout en quinine, pour le *C. Calisaya Ledgeriana*, par exemple, qu'elle n'en a pour les *Cinchona succirubra*. C'est une expérience à faire. En tout cas, il est désirable que le gouvernement hollandais fasse appliquer ces procédés dans ses colonies et le Congrès émet formellement ce vœu.

M. de Vrij ajoute que l'essentiel pour réussir est de prendre à Java toutes les précautions qui ont établi le succès dans les Indes anglaises, et il pense que le meilleur conseil qu'on pût donner au gouvernement serait de confier à M. Mœns, le directeur des plantations javanaises, la mission d'aller étudier sur place les procédés suivis dans les Nielgherries, afin de pouvoir les appliquer en connaissance de cause. (*A suivre.*)

Préparation et conservation de la pepsine, par A. ANDOUARD, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Nantes.

Dans une des dernières séances, de la Société de thérapeutique, M. Catillon a proposé de substituer aux pepsines infidèles du commerce un extrait glycériné de muqueuse stomacale, titré de telle sorte qu'il digère exactement son poids de fibrine.

Le problème de la préparation et de la conservation de la pepsine me préoccupe aussi, depuis plusieurs années. Frappé, comme bien d'autres, de l'inactivité des pepsines françaises et étrangères, j'ai cherché, dès 1871, un procédé simple et rapide permettant, tout à la fois, de préparer ce médicament dans un

état voisin de la pureté absolue, puis de la préserver de toute altération. Mes expériences, bien qu'inachevées, me semblent assez concluantes pour être en partie publiées aujourd'hui.

Le manuel opératoire auquel je me suis arrêté consiste, sommairement, à traiter par l'eau la pulpe stomacale, à précipiter la pepsine par le chlorure de sodium, à éliminer ce sel au moyen de la dialyse, puis à mêler à la solution de pepsine son poids de glycérine pure. Il n'est pas indispensable d'enlever la totalité du chlorure alcalin, qui ne nuit en rien à l'énergie et à la conservation du produit, lorsqu'il s'y trouve associé en faible proportion (1).

Ainsi préparée, la pepsine est excessivement active et presque inaltérable. Elle coagule le lait avec une extrême facilité. Elle digère des quantités de fibrine infiniment supérieures à celle qu'indique le Codex et cette digestion, déjà facile à la température de 20° à 25°, n'exige qu'un temps très-court, à la température de 40°.

Je conserve, depuis le 6 mars 1875 et dans un flacon incomplétement rempli, une solution de pepsine dans la glycérine diluée. Cette solution, obtenue cependant dans des conditions défectueuses, est demeurée limpide; son odeur et sa couleur n'ont pas changé et elle manifeste encore un pouvoir disolvant intense, après 28 mois de contact avec l'air atmosphérique. Il n'est donc pas douteux que la glycérine ne maintienne à la pepsine toutes ses propriétés, pendant un temps très-long, dont il sera intéressant de fixer la limite précise.

La pepsine compte encore bon nombre de détracteurs; mais il est à remarquer qu'elle a rarement été administrée dans un état satisfaisant. Jusqu'à présent, la thérapeutique à fait usage de pepsine desséchée, c'est-à-dire altérée par des causes multiples, ou dissoute dans des liqueurs sucrées ou alcooliques plus propres à diminuer son action qu'à la favoriser. En second lieu, on la prescrit généralement, en dépit de son impureté, à des doses qui paraissent faibles, eu égard à l'abondance de la

---

(1) M. Scheffer assure même que le chlorure sodique exalte l'action dissolvante de la pepsine, quand son poids n'excède pas celui de la pepsine elle-même (*Journal de pharmacie et de chimie*, 1872).

sécrétion gastrique. Il n'est peut-être pas exagéré de dire que son étude thérapeutique est entièrement à faire. Je n'ai garde de vouloir traiter ce côté de la question. J'appellerai seulement l'attention des médecins sur les deux points suivants.

Tout d'abord, et quel que soit le dissolvant choisi pour introduire la pepsine dans l'économie, il me semblerait rationnel d'aciduler ce dissolvant avec de l'acide chlorhydrique, puisque c'est uniquement dans un semblable milieu que le ferment stomacal jouit de toute son efficacité.

D'un autre côté, si, pour produire une digestion artificielle, on doit faire intervenir un poids notable de pepsine additionnée de glycérine, il ne faut pas oublier que cette dernière substance n'est pas absolument inoffensive. Les travaux de MM. Dujardin-Beaumetz et Audigé et ceux de M. Catillon lui-même démontrent qu'une proportion de glycérine relativement peu élevée peut être nuisible à l'organisme. Il importe donc d'obtenir une solution concentrée, peut-être même saturée de pepsine, afin d'en pouvoir, en toute sécurité, administrer la dose utile.

En ce qui concerne l'appréciation de la valeur de ce médicament, M. Catillon pense, avec raison, qu'elle devrait être basée sur le pouvoir dissolvant que manifeste la pepsine dans l'espace de deux à trois heures seulement.

J'ajoute qu'il me paraît indispensable, pour cet essai, de substituer à la fibrine crue, généralement adoptée, la fibrine ou l'albumine coagulée, puisque c'est sur des principes en cet état que s'exerce habituellement l'action du suc gastrique. Enfin les résultats de ce titrage n'auront toute la valeur désirable que si l'expérience est réalisée au sein d'un volume de liquide représentant à peu près celui du bol alimentaire total, au lieu d'être faite dans 30 centimètres cubes d'eau acidulée.

Je me propose, d'ailleurs, de revenir sur ces diverses considérations, lorsque j'aurai terminé l'ensemble des recherches qu'elles comportent.

Analyse de l'eau minérale sulfureuse de Doyet (*Allier*) (puits artésien des Palloys); par M. Armand Bertrand, préparateur de chimie à la station agronomique du Centre.

Composition pour un litre.

	1er septembre 76.	19 septembre 76.
Température de l'eau	»	17°
Température de l'air	»	23°
Résidu par litre	1gr,144	1gr,134
Acide sulfhydrique libre	»	3 c. c. 85 (1)
Soufre des sulfures	»	0gr,00086
Acide carbonique combiné à l'état de carbonate neutre	0,2398	0,2370
Acide carbonique formant les bicarbonates, ou à l'état de sel acide et en partie à l'état libre	0,2398	0,1875
Chlore	0,109	0,097
Acide sulfurique	»	0,1808
Acide phosphorique	0,0010205	0,00101276
Silice	0,035	0,03427
Potasse	0,07602	0,0761
Soude	0,40483	0,4067
Lithine	pet. quant.	pet. quant.
Chaux	0,04508	0,04663
Magnésie	0,01036	0,01522
Alumine	traces.	traces.
Fer	traces.	traces.
Matières organiques		indéterminées.

Le village de Doyet est à 20 kilomètres de Montluçon (Allier), sur la ligne de Moulins à Montluçon, à une altitude de 355 mètres. Placée à proximité de Commentry, Bézenet, le Montet, etc., cette localité possède, comme ses voisines, des mines de houille abondantes. La source d'eau minérale sulfureuse qui fait l'objet de ce travail est située à peu de distance de la gare de Doyet-la-Presle.

Le puits artésien des Palloys, découvert à la suite de sondages exécutés dans le but de rechercher de la houille, est sen-

(1) A 0° et à la pression 760mm.

siblement un prisme rectangulaire, de 2^m,50 de côté sur 1^m,20 de large; l'eau jaillit à une profondeur de 172 mètres.

Cette eau minérale est limpide; par un temps d'orage, elle louchit; sa température est 17°, l'air étant à 23°.

Les habitants de Doyet et des environs boivent de cette eau, qui leur est conseillée par leurs médecins dans certaines affections.

Des Acariens de la farine; moyen de les reconnaître d'une manière certaine; par M. Troupeau, pharmacien aide-major (1).

La farine à examiner est étalée entre deux feuilles de papier; on passe légèrement la main de façon à rendre unie la surface de la farine et l'on enlève avec précaution la feuille de papier supérieure. Si les acariens existent dans la farine, ils ne tardent pas à révéler leur présence en déterminant de petits monticules visibles à l'œil nu. Alors, muni d'une loupe, on les saisit à l'aide d'une pointe mouillée pour les transporter sur le porte-objet du microscope. En répétant la même expérience sur diverses parties du même échantillon, on pourra dire, d'une façon positive, si la farine renferme ou non des acariens. Pour étudier les pattes et les poils des acariens, il est indispensable d'employer un mélange de glycérine et d'acide acétique qui a la propriété d'augmenter la transparence des objets. Enfin, si l'on ne veut pas écraser l'insecte, il faut avoir soin d'interposer un cheveu ou un poil entre la plaque et le couvre-objet.

En examinant, par ce procédé, des farines de diverses provenances et remontant à des époques différentes, nous avons pu constater que presque toutes renfermaient des acariens, et que ces animaux sont d'autant plus nombreux qu'elles ont été exposées plus longtemps à l'action de l'air et de l'humidité.

---

(1) *Journal de médecine et de pharmacie de l'Algérie.*

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 4 JUILLET 1877.

Présidence de M. Marais.

La séance est ouverte à deux heures,

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro du Journal de chimie médicale; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; un numéro du Moniteur de thérapeutique; un numéro du Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; un numéro de la Revue de littérature médicale; un exemplaire du Bulletin de la Société de prévoyance des pharmaciens de 1re classe de la Seine; un numéro de l'Art dentaire; deux numéros du Journal de pharmacie de Bruxelles; deux numéros de la *Revista de pharmacie de Porto;* un numéro des *Archives der pharmacie Zeitschrift des Deutschen Apotheker Vereins;* quatre numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen Oesterreichen Apotheker Vereins.*

La correspondance manuscrite comprend :

Une note de M. Stanislas Martin accompagnant un échantillon d'une plante nommée Néli dans le pays d'origine;

Une note de M. Andouard, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Nantes, sur la préparation et la conservation de la pepsine.

M. Bussy dépose sur le bureau de la Société le compte rendu des travaux de l'Union scientifique des pharmaciens de France, et M. Petit dépose également dix exmplaires d'une thèse de M. Landrin, sur les alcaloïdes du quinquina et leur dosage.

A ces thèses est jointe une lettre dans laquelle M. Landrin prie la Société de vouloir bien l'inscrire au nombre des concurrents pour le prix des thèses de l'année 1877.

A propos de la communication de M. Andouard, M. Petit rappelle que les solutions de pepsine dans la glycérine sont depuis longtemps usitées en Angleterre. D'après lui, dans la

préparation des substances aussi altérables que la pepsine, la pancréatine et la diastase, les procédés les plus simples sont les meilleurs.

En évaporant rapidement à de basses températures des macérations de membranes internes de l'estomac dans l'eau distillée, il a pu obtenir des produits dissolvant et transformant 500 fois leur poids de fibrine ou d'albumine coagulée. On obtient encore de meilleurs résultats en évaporant dans le vide. M. Petit s'occupe en ce moment de recherches sur cet intéressant sujet.

M. Méhu rappelle la nouvelle méthode de préparation de la pepsine inscrite dans l'appendice de la *Pharmacopée Britannique* et qui consiste à râcler avec un couteau mousse la membrane interne de l'estomac préalablement lavée et à faire dessécher à une basse température la matière ainsi obtenue.

M. Yvon lit une note sur la composition d'un liquide céphalo-rachidien.

M. Méhu pense que la quantité plus grande d'albumine trouvée peut être due à l'état d'inflammation des membranes.

M. Planchon présente à la Société des échantillons de quinquinas qui lui ont été adressés par M. Howard, de Londres. Il donne d'intéressants détails sur la manière d'obtenir les écorces de quinquina dites renouvelées.

M. Marty signale les causes d'erreur que comporte le procédé présenté par M. Robinet à l'Académie des sciences sur la recherche de l'acide salicylique dans le vin. Après quelques observations de MM. Limousin et Yvon, cette question est renvoyée à la commission précédemment nommée pour la recherche de la fuchsine dans ce liquide.

M. Méhu dépose une proposition de révision de l'article du règlement relatif aux commissions des prix à décerner par la Société. L'examen de cette proposition est renvoyé à une commission composée de MM. Blondeau, Coulier, Dubail, Duquesnel et Schaeuffèle.

M. Guichard montre à la Société un tampon permettant d'obtenir des signatures composées d'encres de diverses couleurs.

M. Wurtz a obtenu très-facilement de beaux échantillons de santonate de soude par le procédé Dondé que M. Lepage a critiqué dans une communication antérieure et qu'il a proposé de

remplacer par un autre procédé que l'auteur a trouvé plus long et plus coûteux. Pour que le procédé Dondé réussisse, il suffit d'opérer avec une lessive de soude à 12° Baumé.

La Société se forme ensuite en comité secret pour procéder à l'élection d'un membre résidant.

M. Gondard ayant obtenu l'unanimité des suffrages, est proclamé membre résidant de la Société de pharmacie.

La séance est levée à quatre heures.

REVUE MÉDICALE.

Études sur l'acide salicylique et les salicylates; par M. le professeur Sée (1).

Historique. — Dès l'année 1830, Leroux, pharmacien à Vitry-le-François, en cherchant un succédané du sulfate de quinine, découvrit dans l'écorce du saule une substance cristallisée, à laquelle il donna le nom de *salicine.*

Douée d'une amertume semblable à celle de l'alcaloïde du quinquina, elle semblait appelée, comme la quinine, à jouer un rôle important dans le traitement des maladies fébriles; mais l'essai qu'on en fit dans divers services des hôpitaux de Paris ne réalisa point les espérances qu'on avait conçues.

En 1835, Pagenstecher, pharmacien à Berne, trouva dans les fleurs de l'ulmaria, ou reine des prés, de l'hydrure de salicyle, dont Dumas et Ettling démontrèrent l'identité avec l'huile essentielle des fleurs de cette plante (2).

Plus tard, Cahours, en examinant une essence connue sous le nom d'essence de Gaultheria procumbens ou d'essence de Wintergreen, a reconnu son identité avec le salicylate de mé-

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. VI, p. 689.

(2) Plus tard, en 1838, Piria obtint l'acide salicylique en fondant l'hydrure de salicyle avec la potasse. C'est donc à lui qu'est due la découverte de cet acide important et de plusieurs de ses dérivés. P.

thyle que l'on obtient en distillant un mélange de deux parties d'esprit de bois, deux parties d'acide salicylique et une partie d'acide sulfurique. Pour avoir l'acide salicylique, on fait bouillir l'essence de Wintergreen avec la potasse caustique, on précipite par l'acide chlorhydrique, on lave le précipité à l'eau froide, et on le fait cristalliser à nouveau dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

Aujourd'hui on se sert du procédé de Kolbe, qui repose sur la méthode synthétique; on reconstitue l'acide salicylique en partant de l'acide phénique. En dirigeant un courant d'acide carbonique dans l'acide phénique, en même temps qu'on y fait dissoudre du sodium, il y a combinaison immédiate, formation de salicylate de soude et dégagement d'hydrogène.

L'histoire physiologique de ce remède remonte à 1855; à cette époque, Bertagnini fit sur lui-même des expériences remarquables par leur précision; 2 à 3 grammes d'acide salicylique par jour, dit-il, ne produisent rien; mais si pendant deux jours on prend 6 à 7 grammes quotidiennement, on perçoit des tintements d'oreille et un sentiment de stupeur. Une heure après l'ingestion de l'acide, celui-ci apparaît dans les urines, et, de plus, on constate dans le liquide excrété un acide azoté, qu'il décrit sous le nom d'*acide salicylurique*.

Tout cela est parfaitement exact.

Toutefois cette substance était oubliée, lorsqu'en 1874 Kolbe établit, par une série de mémoires, l'analogie du dérivé avec l'acide phénique lui-même et fit connaître ses propriétés antiseptiques.

Les médecins s'emparèrent dès lors de ce moyen nouveau, et en firent l'application à toutes les maladies septiques, putrides, zymotiques, ou dues à des ferments, à des parasites.— Les applications devinrent, pour ainsi dire, innombrables, et les journaux scientifiques d'Allemagne, d'Angleterre, d'Amérique et d'Italie ne tarirent pas d'éloges sur les vertus incomparables de cette panacée. On l'appliqua, en effet, aux septicémies, puis à toutes les fièvres spécifiques, éruptives, typhiques; puis aux fièvres symptomatiques des inflammations, et finalement au rhumatisme articulaire fébrile.

Au milieu de ces merveilles innombrables et des affirmations

les plus hardies, j'entrepris, dès le mois de novembre 1876, de soumettre les faits à une critique sévère, et de faire passer toutes les assertions, toutes les statistiques, par le contrôle de l'expérimentation à la fois clinique et physiologique. Ces recherches me conduisirent à la négation de bien des opinions hasardées, mais aussi à des applications nouvelles; les effets de l'acide salicylique dans le rhumatisme aigu me frappèrent par leur simplicité et leur constance : de là les essais que j'instituai dans le traitement du rhumatisme chronique, et surtout de la goutte sous toutes ses formes, soit douloureuses, soit lentes et chroniques. La suppression de la douleur dans ces diverses et graves maladies me suggéra ensuite l'idée de traiter par ce moyen un certain nombre d'affections douloureuses dépendant des maladies de la moelle, ou des nerfs périphériques.

C'est le résultat de ces nombreuses recherches que je soumets à l'Académie en indiquant tout d'abord les propriétés chimiques de l'acide, en étudiant les préparations pharmaceutiques, puis le groupe de ses dérivés, c'est-à-dire des salicylates.

Acide silicylique. — Les recherches chimiques et pharmaceutiques que je vais exposer sur ce sujet m'ont été singulièrement facilitées par la collaboration d'un pharmacien distingué, M. Gallois; de mon préparateur de chimie, M. Gardy, et de mon interne en pharmacie, M. Valmont.

Pour préparer l'acide salicylique, on dissout du phénol dans son équivalent de lessive de soude concentrée; on évapore, on chauffe le résidu jusqu'à ce que la masse soit devenue pulvérulente. On obtient ainsi du phénate de soude, qu'on chauffe à 100° et qu'on traite par un courant d'acide carbonique sec; on élève ensuite graduellement la température jusqu'à ce que, sous l'influence du courant d'acide carbonique, le phénol cesse de se produire.

Le salicylate de soude se trouve ainsi formé, sous l'aspect d'une liqueur brune, alcaline, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide salicylique, mis en liberté, est mélangé avec un peu d'acide phénique, et se prend en une masse cristalline, qu'on purifie par des cristallisations successives.

Pour l'avoir plus pur, on emploie les procédés de Kolbe, de Rautert, de Thresh, sur lesquels je ne puis insister.

Cristallisé dans une solution aqueuse, l'acide salicylique se présente sous la forme de longues aiguilles. Soluble seulement dans 1,000 fois son poids d'eau. il se dissout dans 130 fois son poids d'eau bouillante; il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et la glycérine.

Le réactif de Millon colore la solution aqueuse en rouge; avec les sels ferriques, il prend une coloration violette très-remarquable, qui est sensible même dans une solution au millionième. C'est là un moyen à peu près certain pour en déceler la présence dans les urines, où il passe après quelques minutes.

L'acide salicylique se combine facilement avec les bases, la potasse, la soude, l'ammoniaque, et forme des sels très-solubles, qui sont dépourvus de toute causticité.

Diverses préparations salicyliques; doses et modes d'emploi.— Parmi les préparations salicyliques employées jusqu'à ce jour, il faut compter : 1° l'acide salicylique; 2° le salicylate de soude; 3° le salicylate de quinine; 4° le salicylate de lithine, que j'ai fait préparer pour l'employer dans le traitement de la goutte; 5° la salicine, anciennement usitée, et recommandée de nouveau par des médecins anglais.

1° *Acide salicylique.* — C'est l'acide qui a été mis en usage dès le début; c'est à lui, du reste, que revient l'action principale des salicylates; mais l'acide, même pur, présente de graves inconvénients; son insolubilité presque complète dans l'eau, le peu de solubilité dans l'alcool dilué, l'impossibilité de le faire prendre avec la glycérine, tout cela constitue une série de difficultés pour l'administration de ce médicament; il fallut l'employer en poudre, et c'est ce que j'ai fait. Au début de mes recherches je prescrivais chaque jour 5 à 6 grammes, divisés en dix ou douze parties, à prendre dans du pain azyme ou dans des cachets, de deux en deux heures.

Mais la poudre développe une saveur âcre, irritante, et si elle n'est pas bien enveloppée elle peut produire, en adhérant à la muqueuse, des érosions au pharynx ou à l'œsophage; on a même signalé des petites hémorragies provenant de cet organe

(Wolfberg), et plusieurs fois on a trouvé à l'autopsie des ulcérations stomacales; il est vrai que dans quelques-uns de ces cas la dose était exagérée; ainsi, chez un tuberculeux cité par Goldstammer, la dose avait été de 12 grammes.

En limitant la dose à 5 ou 6 grammes fractionnés et en enveloppant avec soin le médicament, je n'ai jamais observé le moindre accident. Buss a fait 30 autopsies; l'acide salicylique n'avait pas laissé de traces dans l'estomac. Il n'en est pas moins vrai qu'à cause de ces dangers l'acide doit désormais faire place aux salicylates.

On s'est efforcé d'augmenter la solubilité de l'acide à l'aide du borax, du citrate d'ammoniaque et du phosphate de soude. Mais le moyen le plus simple c'est de transformer l'acide en salicylate.

2° *Salicylate de soude.* — Ce sel est dépourvu de toute saveur caustique et présente une grande solubilité dans l'eau. Comme l'acide salicylique, selon toute apparence, est uni dans l'organisme à la soude qu'il rencontre dans le sang, le salicylate de soude doit être employé de préférence aux sels de potasse ou d'ammoniaque qu'on avait également cherché à utiliser.

Ce sel, contrairement à ce qu'on a affirmé récemment, n'est pas formé d'acide et de sel par parties égales. L'analyse que j'ai fait pratiquer par M. Valmont a démontré que 10 grammes de ce sel renferment, en chiffres ronds, 8 grammes d'acide; il contient donc 4/5es d'acide salicylique et 1/5e de soude; c'est en réalité l'acide salicylique qu'on administre sous la forme soluble, et réduit d'un cinquième environ.

La dose doit varier selon qu'il s'agit d'une maladie fébrile, d'une affection apyrétique subaiguë ou d'une maladie chronique. Dans le premier cas il est nécessaire, pour obtenir les effets thérapeutiques, de prescrire 9 à 10 grammes par jour; dans le deuxième cas, la dose peut ne pas dépasser 7 à 8 grammes au début, à moins de douleurs vives; dans ce cas la dose doit être également de 10 grammes; si enfin il s'agit d'une maladie chronique, il est utile de ne pas débuter par des doses trop fortes qui peuvent, à cause de leurs inconvénients, décourager le malade.

Deux précautions sont indispensables à obserber; la dose

étant fixée, il faut dissoudre le sel dans une grande quantité de liquide, aussi je prescris 10 grammes de sel dans 100 grammes d'eau à prendre par cuillerées à bouche, dont chacune sera délayée dans un demi-verre d'eau. Une deuxième précaution non moins indispensable, c'est de répartir la dose d'une manière à peu près égale dans la journée ; il importe surtout de ne jamais faire prendre de dose massive, comme le prescrivent certains médecins allemands, ce qui est le plus sûr moyen de provoquer des accidents toxiques. Une troisième précaution est à prendre en considération lorsqu'il s'agit de continuer longtemps le remède, c'est, autant que possible, de le faire prendre aux repas.

Enfin, s'il est mal toléré par l'estomac, je le fais délayer daus l'eau de Vichy ou dans l'eau commune additionnée d'eau-de-vie.

3° *Salicylate de lithine.* — Dans la goutte aiguë, et surtout dans les affections goutteuses chroniques, il m'a paru rationnel de combiner l'acide salicylique avec la lithine, qui a des avantages incontestables dans le traitement de cette maladie; le salicylate de lithine, dont je me suis servi, renferme 5 parties d'acide sur 6, de sorte qu'en prescrivant 6 grammes de sel on donne à la fois 5 grammes d'acide et 1 gramme de lithine ; je n'ai pas encore pu m'assurer des avantages de ce sel sur le salicylate de soude.

4° *Salicylate de quinine.* — Ce sel, connu depuis deux ans, n'avait pas été expérimenté; celui que j'ai mis en usage renferme 7/10es de quinine. Brown (*Edinburgh medical journal*, novembre 1876), qui l'a expérimenté comme un moyen antipyrétique, le considère comme supérieur au salicylate de soude.

M. Sée traite ensuite : 1° de l'action de l'acide salicylique sur les ferments; 2° des effets physiologiques de cet acide sur les animaux et sur l'homme dans l'etat de santé ou de maladie ; 3° du traitement du rhumatisme aigu et chronique, de la goutte et de diverses affections du système nerveux. Il insiste particulièrement sur les effets vraiment merveilleux de cet acide dans le traitement de ces affections

VARIÉTÉS.

Empoisonnement par le sulfate d'atropine ; par M. HEDLER (d'Aschersleben) (1). — Un enfant de 15 mois s'empare d'un flacon contenant une solution de $0^{gr},06$ de sulfate d'atropine dans 8 grammes d'eau et il en boit la moitié à six heures du soir. Les premiers symptômes furent des crachements déterminés par l'amertume de l'atropine.

L'auteur vit le petit malade à neuf heures un quart ; il ne présentait absolument aucun phénomène morbide. Dès dix heures du soir, convulsions peu marquées survenant à de longs intervalles tantôt dans les membres supérieurs, tantôt dans les inférieurs. Mouvements de déglutition fréquents. Pouls à 120. Respiration un peu accélérée. Pupilles modérément dilatées. Visage rouge et chaud.

N'ayant pas de seringue à sa disposition, M. Hedler prescrivit 1 centigramme de morphine à prendre en quatre prises, vu l'extrême jeunesse du patient.

Bientôt les convulsions deviennent de plus en plus fréquentes et plus violentes, elles sont à la fois toniques et cloniques. Le pouls, qui s'élève au-dessus de 200, devient impossible à compter. La tête et la partie supérieure du thorax sont le siége d'une rougeur scarlatiniforme.

Roulement incessant des globes oculaires ; cependant la mydriase reste modérée, fait qui paraît en rapport avec la difficulté bien connue d'obtenir chez les petits enfants une dilatation complète des pupilles. Hallucinations : tantôt l'enfant pousse de joyeux éclats de rire et se dispose à prendre une bouteille qu'on lui présente, et à en boire le contenu ; tantôt il regarde fixement vers un point de la chambre, puis la figure décomposée par la peur, se rejette en criant dans les bras de sa mère.

---

(1) *Berlin. Klin. Wochens*, 1875, et *Revue des sciences médicales*, 1876.

Entre onze heures et minuit tous ces accidents se sont rapidement développés bien que le petit malade eût prit de quart d'heure en quart d'heure les quatre paquets de poudre de morphine.

Alors, au milieu d'une crise convulsive, M. Hedler lui injecta 0,005 de morphine avec une seringue de Pravaz.

Au bout d'une minute déjà, les convulsions commencèrent à se modérer. Les intervalles entre les accès, bien qu'encore peu considérables, devinrent appréciables, puis s'allongèrent de plus en plus : au bout de 5 minutes il y avait déjà des repos de 30-50 secondes.

Devant ce résultat, l'auteur fit une nouvelle injection de même quantité. Le succès en fut encore plus net. Dans l'espace de 5 minutes à peine, les convulsions avaient complétement disparu et le petit malade était tombé dans un sommeil calme qui se prolongea presque sans interruption jusqu'au lendemain matin. Il eut seulement pendant qu'il dormait, de temps en temps quelques légères contractions des extrémités qui persistèrent, à l'exclusion de tous les autres symptômes pendant les 2 ou 3 jours suivants. Le lendemain matin, à son réveil, l'enfant avait encore 120 pulsations, et il était faible et sans appétit.

En somme, dans ce cas, les premiers symptômes d'empoisonnement ne sont apparus qu'au bout de 4 heures et n'ont même acquis une certaine intensité qu'au bout de 5 heures.

M. J. Picard a présenté à la Société chimique de Berlin une nouvelle expérience de cours fort simple et fort élégante pour démontrer la synthèse de l'eau. La partie principale de l'appareil consiste en un tube de platine en forme d'Y, par les deux branches duquel arrivent l'hydrogène et l'oxygène, qui se combinent dans la troisième branche sous l'influence de l'élévation de température produite par une lampe chauffant le tube au point de réunion des trois branches.

Dès que la combinaison commence à s'effectuer il n'est plus nécessaire de chauffer, car la chaleur dégagée par l'action chimique suffit à l'achèvement de l'expérience, (*Revue scientifique*.)

Rapport sur l'exercice illégal de la pharmacie; par Me Guerrier (1).

L'Association du département de la Loire a émis un vœu pris en considération, et relatif à la répression de l'exercice illégal de la pharmacie et de la médecine de la part des pharmaciens. C'est un mal, en effet, qui fait chaque jour de nouveaux progrès, et qui porte une sérieuse atteinte à l'intérêt professionnel des médecins et des pharmaciens eux-mêmes.

Qu'on ouvre une publication périodique quelconque, et l'on voit s'étaler des listes de remèdes proposés pour tous les maux. Certains charlatans (il faut bien les appeler par leur vrai nom) — proposent un médicament qui, à lui seul, guérit toutes les infirmités : c'est le moyen d'avoir une clientèle plus étendue. D'autres, s'adressant aux malades plus sceptiques, offrent une spécialité infaillible pour un cas déterminé; mais ceux-là sont aujourd'hui si nombreux que toutes les maladies trouvent leur remède propre, et que les plus répandues, comme la phthisie, les rhumatismes, etc., ont l'embarras du choix.

Il en résulte qu'au lieu de consulter les médecins pour avoir un conseil ou une ordonnance, le malade consulte son journal : de là un préjudice pour les médecins. Au lieu de faire exécuter le médicament, selon la formule, chez un pharmacien consciencieux et instruit, on se procure un peu partout ces panacées merveilleuses : de là un préjudice pour les pharmaciens.

Enfin, le malade, séduit par les réclames mensongères, absorbe souvent une drogue mal préparée, mal dosée pour son mal ou sa constitution. Le mieux qui puisse lui arriver est souvent de rencontrer une substance anodine, comme de la farine de lentilles, qui ne le guérit pas, mais du moins ne compromet pas davantage sa santé.

Le public abusé paye donc très-cher une drogue insignifiante ou nuisible : de là un préjudice pour le public.

(1) *Association générale des médecins de France.*

A ce triple point de vue, il est donc intéressant de chercher à réprimer cet abus toujours croissant et de le faire disparaître. Tout d'abord, il en faut rechercher la cause ou plutôt les causes ; car elles sont multiples.

En ce qui concerne ceux qui fabriquent, prônent et vendent ces médicaments, un seul mobile les dirige : l'appât d'un gain facile. Il est bien entendu que nous ne nous arrêterons pas à réfuter leur prétention d'être guidés par une idée philanthropique et l'amour de l'humanité souffrante ; nous n'avons donc pas à nous préoccuper de l'atteinte qui pourrait être portée à leur industrie.

Pour faire une étude complète de la question, il faudrait faire une distinction entre les remèdes secrets proprement dits, les spécialités insignifiantes qui ne doivent leur renommée qu'à la réclame, et les spécialités proprement dites, c'est-à-dire les médicaments connus de tous, composés selon les règles, mais préparés spécialement par un pharmacien. Il faudrait établir, par suite, différentes catégories ; mais nous serions entraînés par les détails à une trop longue dissertation, et nos auditeurs sauront bien eux-mêmes faire les exceptions utiles parmi ces *Remèdes-annonces* que nous signalons et dont notre Association veut combattre le développement.

Quant aux causes des abus en question, nous en trouvons trois principales :

1° L'insuffisance de la loi ;

2° L'application trop restreinte de cette loi incomplète ;

3° La faute de beaucoup de médecins, qui ordonnent eux-mêmes l'emploi des spécialités annoncées dans les journaux.

§ I. *Insuffisance de la loi.* — L'exercice de la pharmacie n'a pas été abandonné après la Révolution de 1789, sans règlement et sans contrôle, comme le fut, pendant dix ans, celui de la médecine. Il y avait là une profession, mêlée à un commerce de drogues et de médicaments, dans laquelle la santé publique paraissait plus matériellement intéressée. Aussi l'Assemblée nationale, dès le 14 avril 1791, sur le rapport de son Comité de salubrité, par un décret sanctionné le 17 du même mois, prit-elle le parti de maintenir *provisoirement* l'exécution des

lois, statuts et règlements antérieurs, avec les peines qui y étaient portées, jusqu'à ce que, sur le rapport qui lui serait fait, elle eût statué définitivement à cet égard.

Ce provisoire dura jusqu'à l'époque du Consulat, où fut promulguée, un mois après la loi relative à l'exercice de la médecine, comme suite et complément, cette loi relative à la pharmacie, à la date du 21 germinal an XI.

Le rapporteur examine cette loi et il en démontre l'insuffisance. Elle ne contient pas même, dit-il, la définition suffisante de ce qu'il faut entendre par un remède; aussi voyons-nous des difficultés et des anomalies sans nombre en être la conséquence; ainsi, à quoi distinguera-t-on le remède de l'aliment? La jurisprucence a décidé que l'huile de foie de morue, que le vin de quinquina étaient des médicaments, mais elle a en même temps proclamé que la farine de lentille était un aliment, bien que vendue sous étiquettes qui promettent santé et guérison de tous les maux, par l'emploi de cette *douce préparation!* Aussi faudrait-il d'abord définir le remède et dire, par exemple: « Est réputée remède ou médicament toute substance simple « ou composée, annoncée, vendue ou délivrée comme jouissant « de propriétés médicamenteuses et curatives. » Ajoutons : « Que nul ne pourra préparer, vendre, débiter ni tenir en dépôt « aucun médicament, s'il n'est reçu pharmacien. » Et nous aurons un point de départ qui actuellement fait complétement défaut. Cette insuffisance de la loi, que nous avons indiquée comme une des causes du mal qui nous occupe, en est certainement la principale, car la seconde en est une conséquence.

§ 2. *Application trop restreinte de la loi.* — Le parquet hésite à exercer des poursuites, et par suite, de nombreux délits restent impunis, à raison des difficultés sans nombre que crée cette loi dépourvue de sanction, et le plus souvent inapplicable. Comment, en matière pénale, aller rechercher ces lois, ordonnances, arrêts de Parlement si peu en harmonie avec nos lois et nos usages modernes? Comment procéder par analogie? Comment atteindre, avec cet arsenal usé de lois et décrets hétérogènes et mal combinés, les délits imprévus lors de la confection de ces dispositions légales? MM. Benoist et Halleguen signalent un point particulier, dont nous avons eu déjà souvent

à parler : c'est l'ingérence des corporations religieuses dans l'exercice de la médecine et de la pharmacie. Nos honorables collègues déplorent avec raison les abus qui se commettent.

§ 3. *Faute des médecins.* — Il faut avouer aussi que les médecins ont bien quelques reproches à se faire, non pas tous, bien entendu, mais certains favorisent en quelque sorte ces tentatives industrielles en en indiquant l'usage à leurs malades. Ils choisissent sans doute celles des préparations spéciales qui leur semblent offrir des garanties de fabrication sérieuses; mais le public ne sait pas faire cette distinction et, après avoir pris du vin de Seguin ou des pilules de Vialenteau, sur le conseil de son médecin, il est disposé à faire l'expérience de tel autre médicament qu'il voit annoncé à côté des précédents pour les mêmes causes et avec un plus grand renfort de réclame, sans distinguer entre la spécialité proprement dite ou le remède secret. Il ne nous appartient pas de critiquer cet usage de quelques praticiens; mais, sans nous préoccuper des inconvénients qui peuvent résulter de l'emploi d'un médicament dont le dosage n'est pas formulé par le médecin, ni même toujours exactement connu par lui, nous pouvons dire que cette déplorable habitude est une des causes de l'impunité, et, par suite, de l'ardeur progressive des puffistes de la spécialité.

Les médecins eux-mêmes pourraient donc réagir, et par suite diminuer l'importance et la faveur dont jouissent ces médicaments tout faits et prônés dans les journaux; d'un autre côté on peut, même avec la loi incomplète, exercer des poursuites; mais pour obtenir un résultat vraiment sérieux, vraiment efficace, il faudrait surtout réunir toutes ces lois, arrêts et ordonnances épars, les codifier, les compléter, ou plutôt les fondre tous pour en composer, avec les additions nécessaires, une loi homogène, claire et complète, qui permette de chasser les imposteurs du temple d'Esculape.

Nous pensons donc, comme conclusion, qu'il serait nécessaire de préparer un texte de loi complète sur l'exercice de la médecine et de la pharmacie et d'en provoquer l'examen et l'adoption par le Corps législatif.

Cette proposition est adoptée.

Agenda du chimiste à l'usage des chimistes, physiciens, pharmaciens, etc. Librairie Hachette et Ce, 79, boulevard Saint-Germain — 1877.

Ce petit livre est divisé en trois chapitres. Le premier comprend les documents physiques et mathématiques, tels que la conversion des poids et mesures, la réduction des degrés thermométriques, les coefficients de dilatation, la réduction des hauteurs barométriques, les tensions de vapeur, l'aréométrie, l'eudiométrie, les densités des solides, des liquides, des gaz et des solutions, etc.

On trouve dans le chapitre II des documents relatifs à la chimie pure, tels que les équivalents et les poids atomiques des corps, des renseignements très-utiles sur l'analyse qualitative et quantitative, un résumé des propriétés physiques d'un très-grand nombre de composés minéraux et organiques.

Le chapitre III contient l'analyse sommaire des eaux, la préparation des liqueurs titrées, les essais alcalimétriques, les essais des métaux usuels, la chlorométrie, l'analyse du lait et de l'urine, etc.

« Tous ceux qui s'occupent de travaux afférents à la chimie, dit M. A. Wurtz, consulteront avec fruit l'*Agenda du chimiste.* Le lecteur y remarquera sans peine la correction et l'abondance des informations, la clarté des descriptions, la simplicité du plan. »

Faculté de médecine de Nancy. — M. Ritter est nommé professeur de chimie médicale et de toxicologie.

École de médecine et de pharmacie de Marseille. — M. Bouisson est nommé professeur de botanique et de zoologie.

La sixième session de l'Association française s'ouvrira au Havre, le 23 août 1877. Le bureau du Congrès est ainsi composé : MM. Broca, président; Kuhlmann, vice-président; Dehérain et Perrier, secrétaires généraux; Masson, trésorier.

Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine. — Le compte rendu de l'Assemblée générale annuelle tenue le 18 avril 1877, sous la présidence de M. Duroziez, comprend le procès-verbal de cette séance, le compte rendu des travaux du conseil d'administration par M. Fontoynont, secrétaire général, divers rapports de MM. Petit, Sonnerat, J. Thomas, Champigny et Ferrand, ainsi que le règlement et la liste des membres de la Société.

Vente de Remèdes secrets en 1876.

NOM ET DOMICILE DES CONTREVENANTS	DATE de la CONDAMNATION	JUGEMENTS INTERVENUS
MM.		
AUCLAIR, pharm., rue du Bac, 142	23 février 1876	100 fr. d'amende.
PRADEL, pharm., rue du Four, 31, et PRADEL, de Trades.	23 juin	chacun 50 fr. d'amende.
LEPINTÉ, pharm., rue Saint-Dominique, 48.	30 août	25 fr. d'amende.
ROBINET, BLOT et HUBERT, rue du Cherche-Midi, 55.	5 décembre..	50 fr. d'amende.
LEVASSEUR et veuve CRONIER, rue de la Monnaie, 23.		500 fr. d'amende.
GOBVIN, THONIER et REGATT, boulevard Voltaire, 91.	25 août. . . .	chacun 50 fr. d'amende.
CALLIAUX, rue Clavel, 4.	26 août. . . .	100 fr. d'amende.
MEURANT, rue Jean-Jacques-Rousseau, 19.	9 mai.	50 fr. d'amende.
COLOMER, pharmacien, rue Montmartre, 103.	30 novembre..	25 fr. d'amende.
CHABRIÈRE, rue des Canettes, 4. .		800 fr. d'amende; 15 fr. pour exercice illégal de la médecine.
LAROYENNE, rue de Seine, 70, et RABBINOWELZ.	6 avril 1877.	chacun 100 fr. d'amende.
DESGRATOULET, rue des Halles, 6.	16 mars. . . .	100 fr. d'amende.
RATEL et JATTEAU, rue Brézin, 33.	16 mars. . . .	Jatteau, 100 fr. d'am.

Concours. — Un concours pour les emplois d'élèves du service de santé militaire s'ouvrira : à Paris, le 23 août 1877; — à Lille, le 31 du même mois; — à Nancy, le 4 septembre; — à Besançon, le 8 du même mois; — à Lyon, le 12 du même mois; — à Marseille, le 16 du même mois; — à Montpellier, le 19 du même mois; — à Toulouse, le 23 du même mois; —

à Bordeaux, le 27 du même mois; — à Rennes, le 2 octobre. Les candidats auront à requérir leur inscription à leur choix sur une liste qui sera ouverte à cet effet à dater du 1er juillet prochain, dans les bureaux de MM. les intendants militaires en résidence dans les localités indiquées plus haut. La clôture de cette liste aura lieu dans chaque ville cinq jours avant l'ouverture du concours dans cette localité.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

La gardénine et la résine dikamali; par M. Fluckiger (1). — Un arbre de la famille des Rubiacées, le *Gardenia lucida*, Roxb., produit dans l'Inde anglaise une résine nommée *dikamali*, qui trouve de nombreux emplois médicaux. Le docteur Stenhouse en a extrait, en 1856, une magnifique résine cristallisée (2), la *gardénine;* mais la description de la résine sur laquelle il a opéré fait croire que l'échantillon était fort ancien.

La résine plus récente exhale une forte odeur qui rappelle celles de la rue et de l'aloès, elle donne une poudre jaune. Soumise à l'action dissolvante de l'alcool (D = 0,83), elle laisse un résidu considérable d'écorce et de bois; la solution résineuse alcoolique est jaune avec une teinte verte très-appréciable. Cette liqueur alcoolique prend une coloration brun verdâtre par une addition de perchlorure de fer, et devient brune si l'on verse une légère quantité de soude.

Si l'on fond la résine de dikamali avec de la potasse caustique, il s'en dégage une odeur désagréable; si l'on sature la masse alcaline fondue par l'acide sulfurique, il se dépose du sulfate de potasse, et si l'on agite l'eau mère de ce sel avec de l'éther, on obtient des cristaux d'acide pyrocatéchucique qui se colo-

(1) *Pharmaceutical Journal*, janv. 1877.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. VII (1856), p. 542.

rent en bleu verdâtre au contact d'une solution diluée de perchlorure de fer, et passant au rouge si l'on ajoute du bicarbonate de soude. Dissoute à saturation par l'alcool bouillant ($D = 0,83$), la résine de dikamali dépose des cristaux de gardénine; la liqueur mère n'en retient qu'une faible quantité, car il ne reste guère en solution que la résine brute amorphe. Une suite de cristallisations dans l'alcool bouillant amène la gardénine à l'état de longues aiguilles jaunes, fusibles à 155° C, contenant (moyenne) 59,47 de carbone, 6,71 d'hydrogène et 33,82 p. 100 d'oxygène, ce qui correspond à la formule $C^{44}H^{30}O^{20}$.

La résine amorphe est fusible vers 100° C., desséchée à la température ordinaire d'abord, puis à 100°, finalement à 112° C., elle a donné à l'analyse élémentaire des nombres qui correspondent à la formule $C^{46}H^{34}O^{8}$, très-notablement différente de celle de la résine cristallisée.

Sur l'ostruthine; par M. E. von Gorup-Besanez (1). — Le professeur éminent à qui nous devons cette étude chimique de la racine d'impératoire y a dépensé 200 kilog. de matière première. Pour obtenir l'ostruthine, il fait digérer dans des ballons spacieux, à une température de 50 à 60° C., avec de l'alcool à 85 ou 90 p. 100, la racine d'impératoire jeune, ou d'une à deux années, bien concassée; un premier traitement ne suffit pas, il remplace l'alcool une ou deux fois et presse à chaque fois le résidu, puis il distille la liqueur alcoolique de façon à recueillir les deux tiers de l'alcool. Le résidu de la distillation est concentré sur le bain de sable jusqu'à ce qu'il ait acquis une consistance épaisse, et cet extrait est agité avec un mélange de 3 parties d'éther avec 1 partie d'essence de pétrole ($D = 0,73$) jusqu'à ce que ce dissolvant ne lui enlève plus rien. Le résidu a pris alors et peu à peu une consistance emplastique qui s'oppose à un nouveau traitement par le dissolvant. On ajoute à l'extrait de l'essence de pétrole jusqu'à ce qu'il ne donne plus de dépôt brun visqueux; à ce moment, on décante la liqueur, sa coloration est jaune verdâtre, quelquefois un peu trouble, et

(1) *Zeitschrift d. allg. österreich. Apotheker Vereines* et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXIII, p. 321.

en l'abandonne dans une grande capsule à l'évaporation spontanée; il s'en sépare peu à peu une abondante cristallisation d'ostruthine que l'on essore sur le plâtre. Après quoi on purifie l'ostruthine en la redissolvant dans l'éther, on ajoute de l'essence de pétrole jusqu'à ce que la solution ne se trouble plus, et on laisse la liqueur en repos pendant quelques heures dans un vase fermé. On décante la solution du dépôt visqueux rassemblé au fond du vase, et on la laisse s'évaporer librement à l'air. Il se dépose de l'ostruthine plus pure que l'on purifie par une nouvelle dissolution dans l'éther. Finalement on dissout l'ostruthine encore colorée dans l'alcool et l'on verse la solution alcoolique dans l'eau jusqu'à ce qu'il y ait un trouble; abandonnée à elle-même, la nouvelle liqueur dépose des cristaux d'ostruthine à peine colorée en jaune.

L'ostruthine cristallise dans le système klinorhombique; ses cristaux fondent à 115° C., et se solidifient vers 91° C. en une masse cireuse d'un jaune léger, qui prend peu à peu une structure cristalline rayonnée. Elle est inodore, presque insipide, et sa poudre est électrique. Chauffée à une température suffisamment élevée, l'ostruthine donne une écume formée de bulles fines et une huile volatile dont l'odeur rappelle celle du baume du Canada. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans la benzine et dans l'éther de pétrole; elle est facile à dissoudre dans l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique possède une légère fluorescence bleu ciel; additionnée d'eau, cette fluorescence bleue devient magnifique et comparable à celle de l'esculine. Les solutions d'ostruthine sont sans action sur le tournesol et optiquement inactives.

L'ostruthine n'est pas azotée. L'analyse élémentaire conduit à la formule $C^{28}H^{17}O^{4}$; mais l'auteur n'a pas réussi jusqu'à présent à fixer sa véritable formule.

Les solutions de soude ou de potasse caustique diluées dissolvent l'ostruthine et produisent une fluorescence bleue intense; l'acide carbonique en précipite l'ostruthine inaltérée. La solution ammoniacale s'effectue moins aisément, et si on l'abandonne à l'air elle brunit, en même temps qu'il se dépose des aiguilles brillantes et plates d'ostruthine.

Les solutions alcooliques d'ostruthine ne sont pas précipitées par les solutions alcooliques d'acétate neutre de plomb, de bichlorure de mercure, d'azotate d'argent et de perchlorure de fer, même si l'on y ajoute un peu d'éther. Les solutions aqueuses des sels métalliques en précipitent de l'ostruthine. Si l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique d'ostruthine, la liqueur brunit peu à peu, perd sa fluorescence, et si on la refroidit elle dépose une bouillie de cristaux de chlorhydrate d'ostruthine $C^{28}H^{17}O^4$, ClH. L'eau froide ne dissout pas cette combinaison, l'eau bouillante en dégage partiellement l'acide chlorhydrique; l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme la dissolvent aisément; elle est peu soluble dans l'éther de pétrole.

On peut également préparer du bromhydrate d'ostruthine $C^{28}H^7O^4$, BrH; jusqu'à présent la combinaison iodhydrique n'a pas été obtenue.

Sur le triiodure de potassium; par M. G. Stillingfleet Johnson (1). — L'existence du triiodure de potassium a été tour à tour soupçonnée et démentie. L'auteur obtient ce composé en dissolvant à saturation de l'iode dans une solution aqueuse ou alcoolique d'iodure de potassium, puis il laisse cette dissolution s'évaporer lentement sur l'acide sulfurique. Les cristaux sont des cubes dont la coloration est d'abord très-foncée, à cause d'un excès d'iode libre, mais au bout de quelques jours, cet excès d'iode disparaît, et ces cristaux, parfois de 2 pouces de longueur, sont d'un bleu foncé éclatant; leur composition correspond à la formule KI^3.

Une première série d'analyses a donné une moyenne de 8,86 de potassium et 91,14 d'iode p. 100; la théorie indique 9,31 de potassium et 90,69 d'iode p. 100. Ces résultats ont été obtenus en chauffant le triiodure de façon à en dégager tout l'iode. Pour éviter les erreurs de pesées dues à l'extrême déliquescence de ce produit, on a eu recours au dosage par solution titrée d'hyposulfite de soude, et la moyenne de quatre ana-

(1) *Journal of the chemical Society*, mars 1877.

lyses a conduit aux nombres : 9,65 de potassium et 90,35 d'iode p. 100, qui sont à peu près ceux de la théorie. Le potassium a d'ailleurs été dosé directement.

Le triiodure de potassium est en longs prismes presque noirs, d'un éclat qui rappelle celui de l'iode; il est extrêmement déliquescent et ne peut être conservé que dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique. A l'air, il tombe en deliquium, il prend les différentes teintes de la trempe de l'acier, et finalement il se change en un liquide brun. Si les cristaux de triiodure de potassium sont exposés à l'air pendant quelques minutes seulement, puis desséchés de nouveau sur de l'acide sulfurique, une pellicule d'iodure de potassium, due à l'efflorescence de l'iode, se forme à leur surface, dont elle détruit l'éclat métallique ; et si l'on répète deux ou trois fois cette opération à l'air, les cristaux de triiodure se recouvrent d'une couche d'iodure de potassium, qui exercera désormais une action protectrice sur le reste du cristal.

L'alcool dissout le triiodure de potassium ; l'eau employée en très-petite quantité le dissout aussi, mais une grande quantité d'eau précipite une partie de l'iode. La liqueur mère du triiodure a une coloration très-foncée, des reflets bleus foncés, et sa densité atteint 3,13. A la température de 15° la densité des cristaux de triiodure de potassium a été trouvée égale à 3,498.

Acide sulfureux produit par la combustion du sulfure de carbone; par M. T. W. Keates (1). — Chacun sait que le sulfure de carbone dégage en brûlant une quantité considérable d'acide sulfureux et que cet acide est fréquemment utilisé comme agent de désinfection. M. Keates propose de brûler le sulfure de carbone dans une lampe à alcool, soit seul, soit à l'état de mélange avec le pétrole ou des carbures d'hydrogène liquides. On règle le volume du sulfure de carbone à brûler sur la capacité de l'espace à désinfecter.

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 245.

Falsifications diverses. *Thé.* — 40,000 livres anglaises (15,000 kilog.) de thé ont été brûlées comme impropres à l'alimentation. Ce thé, en douane de Londres depuis neuf ans, n'était qu'un mélange de feuilles de thé épuisées par l'eau ou atteintes par la putréfaction, de sable et de feuilles d'olivier desséchées; ces dernières formaient 1/5 de la masse totale (1).

Tabac (2). — A New-York, on substitue au tabac de la Havane des feuilles d'un papier obtenu avec une paille spéciale, et 30,000 rames de ce papier ont été exportées. Le journal *Scientific American* fait un pompeux éloge des cigares préparés avec le papier, et se félicite de l'économie que l'on réalise dans les manipulations et dans l'achat des matières premières.

Cire (3). — On livre au commerce de la cire dite d'abeilles composée d'un mélange de 60 parties de paraffine et de 40 parties de résine commune; les pains sont recouverts d'une couche de vraie cire d'abeilles (G. Hell).

Caractères de l'acide benzoïque; par M. RICH. GODEFFROY (4). — 1. Si l'on fait passer de la vapeur d'acide benzoïque sur la poudre de zinc chauffée au rouge faible, on produit de l'essence d'amandes amères (Baeyer).

2. Chauffée dans une cornue avec de la pierre ponce grossièrement pulvérisée, l'acide benzoïque se dédouble en benzine et en acide carbonique. A une température plus élevée, il se dépose du charbon, de la naphthaline et des huiles pyrogénées.

3. En chauffant à 200° un mélange de sulfate acide de sodium, de chlorure de sodium et d'acide benzoïque, il se produit du chlorure de benzoïle, de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude (Beketoff).

4. L'acide benzoïque se dissout dans une solution de phosphate de sodium, s'empare de 1 ou 2 molécules de base et se transforme en benzoate sodique. La liqueur est acide, elle cède de l'acide benzoïque à l'éther (J. Donath).

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, nov. 1876.

(2) *Canadian Pharmaceutical Journal*, oct. 1876.

(3) *Canadian Pharmaceutical Journal.*

(4) *Zeitschrift d. allg. österr. Apotheker Vereines.*

5. Un mélange de 3 molécules d'acide benzoïque et de 1 molécule de glycose, chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique, produit une coloration rouge sang, qui disparaît peu à peu et finalement tourne au brun et au noir.

6. La solution d'acide chromique ou un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse ne dégage pas l'odeur de l'essence d'amandes amères au contact de l'acide benzoïque et il n'y a pas réduction de l'acide chromique; ce caractère sert à différencier l'acide benzoïque de l'acide cinnamique.

7. Une solution neutre de perchlorure de fer donne avec les solutions neutres de benzoates un précipité de benzoate de fer, insoluble dans l'eau et l'acide acétique, et décomposable par l'acide chlorhydrique.

8. L'azotate d'argent ne précipite pas la solution d'acide benzoïque; mais le benzoate d'ammoniaque donne immédiatement un précipité blanc cristallin de benzoate d'argent, soluble dans l'ammoniaque, l'acide acétique et l'eau bouillante.

9. Le nitrate mercureux donne avec les solutions d'acide benzoïque un précipité blanc cristallin de benzoate mercureux très-peu soluble dans l'eau. Les benzoates alcalins produisent un volumineux précipité blanc non cristallin.

Camphre comprimé (1). — Ce camphre a été introduit dans le commerce par MM. F. W. Simes, de Philadelphie. Pour l'obtenir on distille le camphre brut du Japon et l'on en reçoit les vapeurs dans une chambre assez longue pour que leur condensation soit complète. Dans la partie la plus rapprochée de l'appareil distillatoire, le camphre est sous la forme pulvérulente; dans la partie la plus éloignée il est en magnifiques cristaux dont l'aspect rappelle celui de la neige cristallisée. Cette poudre cristalline est soumise à une pression énergique dans des moules de fer mouillés (pour prévenir toute adhérence) à l'aide d'une presse hydraulique, et le camphre est livré au commerce en pains rectangulaires. Ce produit retient de l'eau et l'huile volatile qui accompagne le camphre brut;

(1) *Year-Book of Pharmacy*, 1876, p. 359.

il ne saurait être préféré au camphre raffiné et sublimé ordinaire.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Recherches sur le cumophénol; par MM Paternò et Spica (1). — Les auteurs se sont proposé dans cette note d'étudier le phénol que l'on obtient en partant du cumène de l'acide cuminique (propylbenzine $C^{12}H^{6}, C^{6}H^{7}$) et en appliquant la méthode de MM. Kekulé, Wurtz et Dusart.

On prépare le nouveau phénol en faisant fondre dans une capsule d'argent 1 partie de cumènesulfate potassique sec avec 2 parties d'hydrate de potasse, en ayant le soin de ne pas opérer sur plus de 150 grammes à la fois. On chauffe jusqu'à ce que la masse devienne complétement fluide. Le produit dissous dans l'eau et traité par l'acide chlorhydrique donne une huile brune qui se rassemble peu à peu à la surface et que l'on sépare à l'aide d'un entonnoir muni d'un robinet; la portion qui reste est extraite au moyen de l'éther. Le cumophénol ainsi obtenu contient beaucoup d'eau qu'on ne parvient à éliminer qu'en chauffant d'abord le produit au bain-marie, puis en distillant deux fois à feu nu. On obtient ainsi un liquide qui bout à une température presque constante, et qui se prend dans un mélange réfrigérant, en une masse cristalline blanche: c'est le cumophénol pur; 180 grammes de cumène ont fourni environ 80 grammes de cumophénol.

Le *cumophénol*, $C^{12}H^{6}O, C^{6}H^{7}$, pur est une substance blanche, cristallisant en aiguilles d'une odeur légèrement phéniquée, fusible à 61°, conservant l'état liquide pendant un certain temps, bouillant à 228-229° et un peu altérable au contact de l'air et de la lumière.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1876, p. 535.

L'éther méthylique du cumophénol $C^{12}H^4O^2, C^6H^7, C^2H^3$ se prépare en dissolvant dans l'alcool méthylique des quantités égales de cumophénol et d'hydrate potassique, y ajoutant un léger excès d'iodure de méthyle et chauffant pendant quelques heures au bain-marie dans un appareil à reflux. On traite ensuite par l'eau, on recueille l'huile qui surnage, on la lave, on la dessèche au moyen du chlorure de calcium fondu et enfin on la distille. C'est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre qui réfracte fortement la lumière, d'une odeur qui rappelle l'essence d'anis, bouillant à 212-213° et d'une densité égale à 0,962.

Pour obtenir le *dérivé acétylique* $C^{12}H^4O^2, C^6H^7, C^4H^3O^2$, on chauffe légèrement le cumophénol avec un excès de chlorure d'acétyle et on le soumet deux fois à la distillation; il bout à 244-244°,5 et a une densité de 1,026.

Sur le galactose; par M. Fudakowski (1). — Le sucre de lait se dédouble en deux autres sucres par l'action de l'acide sulfurique étendu. Pour cela on soumet à l'ébullition pendant environ une heure du sucre de lait pur avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, on neutralise le liquide refroidi par le carbonate de chaux, puis on y ajoute de l'eau de baryte et enfin on y fait passer un courant d'acide carbonique. On évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et par l'addition d'alcool on obtient une masse cristalline (sucre *a*); les eaux mères laissent déposer des lamelles cristallines (sucre *b*).

Ces deux sucres sont ensuite purifiés par cristallisations fractionnées dans l'alcool à 95° en présence du noir animal; ils sont isomères et leur composition répond à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Le sucre *b* cristallise en tables hexagonales contenant une molécule d'eau; traité par le chlore, il donne de l'acide gluconique. C'est du *glucose*. Le sucre *a* se transforme facilement en acide mucique. L'auteur propose de lui donner le nom de *galactose*.

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, 1876, p. 42.

Sur l'orcéine. — L'orcéine est une des matières colorantes qui composent l'orseille du commerce; elle se produit quand on soumet l'orcine à l'action de l'ammoniaque, de l'air et de l'eau. Elle est colorée en rouge, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone, très-soluble au contraire dans l'alcool.

Suivant Gerhardt, l'orcéine aurait pour formule $C^{14}H^{7}AzO^{6}$, mais il résulte des expériences de M. Liebermann (1) que ce corps n'est qu'un mélange de deux matières colorantes $C^{28}H^{13}AzO^{8}$ et $C^{28}H^{12}Az^{2}O^{6}$. La première se forme par l'action de l'ammoniaque et de l'oxygène de l'air sur l'orcine : $2C^{14}H^{8}O^{4} + AzH^{3} + O^{6} = C^{28}H^{13}AzO^{8} + 3H^{2}O^{2}$. La seconde se produit également par l'action ultérieure de l'ammoniaque et de l'oxygène de l'air sur la précédente :

$$C^{28}H^{13}AzO^{8} + AzH^{3} + O^{2} = C^{28}H^{12}Az^{2}O^{6} + 2H^{2}O^{2}.$$

Ces deux matières colorantes diffèrent entre elles ; la solution alcaline de la première est rouge, celle de la seconde est bleue. M. Liebermann n'est pas parvenu cependant à les séparer complétement ; par conséquent ses analyses ne peuvent pas être exactes.

Sur l'acide chrysamique et sur la chrysazine; par MM. LIEBERMANN et GIESEL (2). — MM. Liebermann et Fischer ont montré (voir ce recueil, t. XXIII, p. 78) que l'acide chrysophanique dérive du méthylanthracène et que sa composition doit être $C^{30}H^{10}O^{8}$ et non $C^{28}H^{8}O^{8}$ comme on l'admettait. MM. Liebermann et Giesel ont donc pensé qu'il était nécessaire de revoir la formule de l'acide chrysamique préparé par l'action de l'acide azotique. La formule admise généralement est $C^{28}H^{4}(AzO^{4})^{4}O^{8}$, mais la formule $C^{28}H^{6}(AzO^{4})^{4}O^{8}$ paraît également vraisemblable. Les expériences des auteurs prouvent que l'acide chrysamique de l'aloès n'est pas un dérivé de l'acide chrysophanique.

Il convient de rappeler que l'on extrait l'acide chrysophanique de la racine de rhubarbe et du *Parmelia parietina* (lichen

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft.*

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 1643.

des murailles). Il cristallise en aiguilles d'un jaune doré, peu solubles dans l'eau froide, solubles au contraire dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on traite l'aloès par l'acide azotique on obtient deux composés nitrés, l'*acide aloétique* et l'*acide chrysamique;* ce dernier cristallise en paillettes brillantes d'un beau jaune doré, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et les alcalis. Si l'on emploie un excès d'acide azotique bouillant, l'acide aloétique se transforme en acide chrysamique. L'ammoniaque produit avec l'acide chrysamique la *chrysamide* qui cristallise en aiguilles d'un brun rougeâtre et l'acide chrysamidique que l'on obtient sous la forme d'aiguilles d'un vert olive foncé.

Divers agents de réduction ont permis aux auteurs de convertir l'acide chrysamique en un produit déjà obtenu par M. Schunk et qu'il a désigné sous le nom d'*hydrochrysamide*, $C^{28}H^{4}(AzH^{2})^{4}O^{8}$. Cette formule diffère de celles de M. Schunk et de MM. Graebe et Liebermann et ne contient plus le groupe AzO^{4}. Elle correspond à celle de la *tétramidochrysazine.*

Cette dernière substance traitée successivement par l'acide sulfurique, l'eau, l'acide azoteux et l'alcool, donne la *chrysazine*, $C^{28}H^{8}O^{8}$. C'est une matière cristallisée en aiguilles brillantes d'un rouge brun ou d'un jaune d'or. Elle fond à 191° et se dissout dans les alcalis. Distillée avec de la poudre de zinc, elle donne de l'anthracène. L'acide chrysamique serait le dérivé tétranitré de ce corps.

La chrysazine, chauffée à 170° avec l'anhydride acétique, fournit un dérivé biacétylique, l'*acétyle-chrysazine*, qui se présente sous la forme de lamelles jaunâtres fusibles à la température de 226-230°. Par l'action de la potasse à chaud, la chrysazine produit une substance cristallisable dans l'alcool, l'*oxychrysazine*, $C^{28}H^{8}O^{10}$. L'acide azotique concentré convertit la chrysazine en un dérivé tétranitré parfaitement identique avec l'acide chrysamique.

Sur la chloronitrobenzine et sur quelques composés azotés et chlorés; par M. LAUBENHEIMER (1). — L'auteur a

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 1621.

soumis à un nouvel examen la chloronitrobenzine qu'il avait obtenue précédemment en faisant agir le chlore, en présence de l'iode, sur la nitrobenzine. Ce corps cristallise dans une solution alcoolique, par le refroidissement, en prismes rhombiques d'un jaune clair, d'une odeur d'amandes amères, fusibles à 44°,4 et entrant en ébullition à 235°,6. Il est soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, l'éther et l'alcool. Cette chloronitrobenzine est identique avec celle que l'on obtient avec la dinitrobenzine.

La chloronitrobenzine traitée à la température de l'ébullition par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique se transforme en *chlorodinitrobenzine*, $C^{12}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2}$. Elle forme des cristaux jaunes et brillants, fusibles, après purification, à 38-39°.

Si l'on chauffe pendant une demi-heure la chloronitrobenzine avec la potasse alcoolique, on obtient, par le refroidissement et après purification, de longues aiguilles brillantes, fusibles à 97° et qui se subliment vers 180° : c'est la *dichloroxazobenzide* que l'auteur représente par la formule

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^{4}ClAz\\ C^{12}H^{4}ClAz\end{matrix}\right\rangle O^{2}.$$

En faisant bouillir ce composé en solution alcoolique avec le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient en petits cristaux la *dichlorhydrazobenzide*

$$\begin{matrix}C^{12}H^{4}ClAzH.\\ C^{12}H^{4}ClAzH.\end{matrix}$$

Cette dernière substance donne, par l'action du perchlorure de fer, la *dichlorazobenzide*

$$\begin{matrix}C^{12}H^{4}ClAz.\\ C^{12}H^{4}ClAz.\end{matrix}$$

Elle cristallise en longues aiguilles d'un rouge orangé, fusibles à 101°.

L'auteur a obtenu aussi la *dichlorodiamidodiphényle* et la *tétrachloroxazobenzide*.

Décomposition du chlorhydrate de triméthylamine

par la chaleur; par M. C. VINCENT (1). — Lorsqu'on chauffe une dissolution aqueuse de chlorhydrate de triméthylamine, elle se concentre peu à peu, et sa température d'ébullition s'élève progressivement jusqu'a 260° environ. A cette température, le liquide commence à dégager des produits gazeux, et vers 265°, ce dégagement est régulier et abondant.

Les produits gazeux fortement alcalins étant dirigés dans de l'acide sulfurique étendu s'y condensent partiellement; la portion non retenue par l'acide étant lavée dans l'eau a présenté les caractères suivants : c'est un gaz incolore, neutre, doué d'une odeur douce et éthérée, soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool, brûlant avec une flamme légèrement fuligineuse, bordée de vert, en produisant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique. C'est du chlorure de méthyle.

Le gaz alcalin, condensé dans l'acide sulfurique et de nouveau mis en liberté par la potasse, est formé par de la triméthylamine pure.

A la température de 285°, le chlorhydrate de triméthylamine ne donne que du chlorure de méthyle et de la triméthylamine.

A 305°, la matière contenue dans la cornue est composée de chlorhydrate de monométhylamine et de chlorhydrate d'ammoniaque. De 320° à 325°, toute la matière se sublime; elle est formée entièrement de chlorhydrate d'ammoniaque et de monométhylamine. On peut les séparer à l'aide de l'alcool absolu qui dissout ce dernier produit.

Le chlorhydrate de triméthylamine, qu'on obtient maintenant en grande quantité dans l'industrie, pourrait être utilisé pour la préparation des produits ammoniacaux et le chlorure de méthyle pur. Ce dernier pourrait servir, soit à obtenir des couleurs d'aniline méthylées, soit à préparer de l'alcool méthylique pur, par sa décomposition sous pression au moyen de la potasse ou de la soude.

POGGIALE.

---

(1) *Comptes rendus.*

Sur la synthèse de l'indigotine; par M. H. Wichelhaus (1). — Il y a quelques années, en 1870, MM. Baeyer et Emmerling ayant réalisé la synthèse de l'indol, on pouvait croire que la transformation de ce dernier composé en isatine viendrait bientôt résoudre entièrement la question de la reproduction synthétique du bleu d'indigo. Ce problème cependant ne semble pas avoir été abordé depuis lors, et la raison semble s'en trouver dans la publication d'un travail de MM. Emmerling et Engler qui aurait conduit ces auteurs à la synthèse de l'isatine par une voie différente. (Voir ce recueil, t. XIV, p. 314.)

M. Wichelhaus ayant repris l'étude de ce sujet a répété les expériences de MM. Emmerling et Engler. Il a préparé de l'acéto phénone, l'a transformée par l'acide azotique fumant en acéto phénone nitrée, et enfin a réduit l'acéto phénone nitrée par le zinc en poussière en suivant les indications des auteurs. Comme eux, il a obtenu finalement un composé bleu foncé, mais celui-ci est insoluble dans le chloroforme qui dissout au contraire l'indigotine; de plus il ne teint pas les étoffes quand on l'introduit dans une cuve préparée comme à l'ordinaire; enfin il est soluble dans l'acide chlorhydrique. M. Wichelhaus pense que la matière bleue obtenue par MM. Emmerling et Engler n'est pas de l'indigotine. Le problème de l'indigo artificiel resterait donc à résoudre.

Préparation de l'hydroquinone; par MM. P. Weselski et J. Schuler (2). — Si l'on dirige un courant de gaz nitreux dans une solution éthérée de phénol refroidie par de la glace, la liqueur brune obtenue se prend bientôt en une masse d'aiguilles cristallines. Le produit ainsi formé est l'azotate de diazophénol.

Ce sel étant mélangé à une quantite équivalente d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, et la masse additionnée d'alcool, puis d'éther jusqu'à commencement de précipitation et enfin refroidie fortement, on obtient bientôt une cristallisation de sulfate de diazophénol. Enfin, au moyen du

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1106.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1159.

chlorure de baryum, ce sulfate peut être facilement transformé en chlorure par double décomposition.

Soumise à l'ébullition, une solution aqueuse de sulfate de diazophénol se colore en rouge brun et laisse déposer en abondance une résine de même couleur, en même temps que de l'azote se dégage. Si l'on rapproche cette réaction de celle que donne dans les mêmes conditions le sulfate de diazobenzol

$$\underset{\text{Sulfate de diazobenzol.}}{C^{12}H^{4}Az^{2},S^{2}H^{2}O^{8}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^{6}O^{2}} + 2Az + S^{2}H^{2}O^{8},$$

on est conduit à penser qu'elle doit donner de l'oxyphénol

$$\underset{\text{Sulfate de diazophénol.}}{C^{12}H^{4}Az^{2}O^{2},S^{2}H^{2}O^{8}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Oxyphénol.}}{C^{12}H^{6}O^{4}} + 2Az + S^{2}H^{2}O^{8}.$$

Il n'en est rien cependant, et les auteurs n'ont pu isoler aucun oxyphénol dans la résine obtenue.

La même solution de sulfate de diazophénol, additionnée préalablement d'un excès d'acide sulfurique (10 ou 15 p. 100), et soumise à l'ébullition, ne donne pas de matière résineuse. Si l'on prolonge l'ébullition jusqu'à coloration en rouge sombre, et si, après refroidissement, on agite le produit avec l'éther, celui-ci distillé laisse un résidu qui se solidifie bientôt en une masse cristalline. On obtient ainsi de l'hydroquinone, l'une des oxyphénols isomères. Les auteurs ont pu préparer ainsi 46 parties d'hydroquinone pour 100 de phénol employé, c'est-à-dire une quantité très-voisine de la théorie (50). Il est nécessaire seulement de répéter à plusieurs reprises les traitements à l'éther. On purifie l'hydroquinone en la dissolvant dans l'eau, précipitant par l'acétate de plomb un peu de matière résineuse, enlevant le plomb en excès par l'acide sulfhydrique et reprenant enfin par l'éther qui abandonne l'hydroquinone par distillation.

Préparation de l'acide glycolique; par MM. R. Fittig et G. Thompson (1). — On sait que sous l'influence de la potasse l'acide monochloracétique donne de l'acide glycolique

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^{4}H^{3}ClO^{4}} + 2KHO^{2} = \underset{\text{Glycolate de potasse.}}{C^{4}H^{3}KO^{6}} + KCl + H^{2}O^{2},$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1197.

c'est là une réaction générale d'oxydation qui a été utilisée dans un très-grand nombre de circonstances. L'eau peut, dans certains cas, jouer le même rôle que la potasse, on obtient alors l'acide organique oxydé et l'hydracide libre.

MM. Fittig et Thompson ont observé que l'acide glycolique peut être préparé directement par l'action de l'eau sur l'acide chloracétique

$$C^4H^3ClO^4 + H^2O^2 = C^4H^4O^6 + HCl.$$

On fait bouillir une solution moyennement concentrée d'acide monochloracétique dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux; après quelques heures la réaction est presque complète. Dans ces circonstances, il ne se forme pas de produits de réactions secondaires, d'acide diglycolique par exemple. Si l'on distille la liqueur, le résidu évaporé à sec ne contient plus que des traces de chlore qu'on peut enlever en reprenant par l'eau et évaporant de nouveau. L'acide glycolique, qui constitue ce résidu, neutralisé par de la chaux, donne immédiatement du glycolate de chaux pur. E. Jungfleisch.

UNION SCIENTIFIQUE DES PHARMACIENS DE FRANCE.

(Suite et fin.)

Note sur le bromhydrate de conine; par M. Mourrut.

Je me permettrai d'abord de faire remarquer que j'ai adopté définitivement le nom de *conine*, pour désigner l'alcaloïde du *Conium maculatum* après l'observation fort judicieuse que me fit M. le professeur Gubler, que la *Cicutaria virosa* L. contenait un principe volatil peu étudié, qui n'était pas la conine; c'est ce principe qu'on devrait plus justement appeler *cicutine*.

Les sels de conine, dont l'emploi en thérapeutique commence à prendre une certaine importance, ont été l'objet de diverses études nouvelles, depuis la présentation du bromhydrate de cet alcaloïde à la Société de thérapeutique de Paris en mai 1876.

J'avais indiqué deux sels comme pouvant être employés en pharmacie, le chlorhydrate et le bromhydrate.

Le chlorhydrate est moins stable que le bromhydrate; il est quelquefois déliquescent. Cela tient à ce qu'étant très-soluble dans l'eau, il faut, pour le faire cristalliser, amener la solution à certain degré de concentration; la conine contenant généralement de l'ammoniaque, il s'est formé aussi du chlorure d'ammonium qui cristallise en même temps que l'autre sel et l'altère. Pur, le chlorhydrate de conine contient $\frac{77}{100}$ d'alcaloïde. Ce sel a été depuis étudié par un de nos savants confrères de Paris, M. Petit, et tout récemment par M. le Dr Collignon, dans une thèse : *Recherches sur la conine et ses sels,* qu'il a soutenue à l'École de médecine. M. Collignon recommande l'emploi du bromhydrate de préférence au chlorhydrate.

Le bromhydrate est en effet plus stable, et peut être conservé à l'air, sans altération; il représente une proportion d'alcaloïde facile à retenir, $\frac{595}{1000}$, c'est-à-dire presque 6/10 de son poids. Il est anhydre.

Je l'obtiens facilement en traitant directement et dans un courant d'hydrogène, la conine par une solution étendue d'acide bromhydrique; l'acide arrive goutte à goutte de manière à ne pas trop élever la température de la masse. La solution est presque incolore et donne un produit presque blanc à la première cristallisation. Les eaux mères sont plus ou moins colorées selon la provenance de l'alcaloïde dont je me sers, c'est-à-dire suivant qu'il contient plus ou moins d'ammoniaque.

En concentrant la solution, il est important de ne pas dépasser la température de 60°; au-dessus, il se précipite une substance blanche, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide azotique; je n'ai pas encore étudié ce produit. M. Collignon serait porté à croire que ce n'est qu'une modification moléculaire du bromhydrate.

Lorsque j'ai à traiter des conines ammoniacales, je les transforme en sulfate, et après avoir séparé le sulfate d'ammoniaque au moyen de l'alcool éthéré, je les transforme en bromhydrate par double décomposition, au moyen du bromure de baryum.

La conine a jusqu'ici passé pour un poison excessivement violent; les expériences faites tout récemment prouvent le contraire; je ne veux pas dire par là qu'on puisse la donner impunément, mais on ne saurait la comparer à beaucoup d'agents employés plus souvent qu'elle; ce n'est pas par milligrammes qu'il faut la donner, mais bien par centigrammes. Il résulte des expériences du Dr Collignon que 5 centigrammes de bromhydrate de conine injectés sous la peau sont presque sans action sur un petit mammifère; 10 centigrammes le rendent très-malade et 20 centigrammes le tuent en sept minutes; l'animal meurt dans des convulsions tétaniques.

Le même auteur a pu injecter à une femme de 64 ans, arthritique, salle Saint-Louis, n° 8, à Beaujon, service de M. Gubler, 10 centigrammes de bromhydrate de conine, et cela pendant plusieurs jours, sans qu'elle ait manifesté des symptômes bien marqués de *cicutisme.*

Ces expériences étaient faites avee du bromhydrate de conine, obtenu avec un alcaloïde qu'il avait préparé lui-même avec beaucoup de soin dans le laboratoire de M. Gautier, à l'École de médecine.

Moi-même j'ai injecté plusieurs fois 10 centigrammes de sel dans divers membres d'un chat, et je n'ai jamais constaté que la paralysie et la résolution musculaire qui durait de six à dix heures.

Un chien du poids de 8 kilog., qui avait éprouvé de faibles symptômes de cicutisme avec 5 centigrammes absorbés par la voie stomacale, ne meurt pas avec 40; il en supporte 60 donnés en plusieurs fois, à vingt minutes d'intervalle; 50 centigrammes, donnés en une seule fois, le tuent en soixante-douze minutes sans convulsions.

Il est à remarquer ce fait important, c'est que la conine n'est convulsivante que selon la dose qu'on a administrée; une dose forte produit des accidents tétaniques et l'animal meurt dans des convulsions; une dose suffisante pour déterminer la mort ne produit que la résolution musculaire et l'animal meurt sans mouvement par asphyxie; à l'autopsie on remarque encore, même une heure après la mort apparente, des mouvements

cardiaques et, dans les cavités du cœur, on ne trouve plus de sang artériel.

La conine injectée sous la peau produit des accidents locaux, quelquefois longs à guérir; son bromhydrate ne produit pas cet inconvénient.

Contributions à l'étude des nitrates de bismuth; par M. Yvon.

(Suite et fin) (1).

Le sel produit à cette température étant anhydre, on doit obtenir :

BiO^3 81,25
AzO^5 18,75

On pose :

81,25 de BiO^3 éxigent 18,75 d'AzO^5.
47,276 — 10,811 —
$x = 10,811$

La perte doit donc être de :

32,727
10,811
21,916 en AzO^5 + 20 en HO = 21,916
20
41,916

J'ai trouvé 41,25.

En opérant ainsi il reste un sel blanc léger, d'un aspect qui rappelle celui de l'alun calciné et toujours très-légèrement acide; on arriverait certainement à lui faire perdre encore un peu d'acide et à atteindre le chiffre de 41,916 en chauffant au-dessus de 150°.

J'ai fait également l'analyse du sous-nitrate ainsi obtenu; il renferme bien 80 p. 100 de BiO^3.

Pour examiner à un autre point de vue le nitrate acide, j'ai dosé au moyen d'une liqueur titrée de soude et de saccharate de soude la quantité d'acide libre afin de voir si j'obtiendrais

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXVI, p. 102.

encore des résultats concordants avec les expériences précédentes.

Pour effectuer le dosage de l'acide nitrique, j'ai opéré de deux façons différentes :

1° J'ai dissous le nitrate acide dans la glycérine, puis étendu d'eau ;

2° J'ai dissous dans une quantité connue d'acide azotique, et j'ai dosé l'augmentation d'acidité communiquée par le sel de bismuth.

Les résultats s'accordent à 1 p. 100 près et j'ai trouvé que l'acide libre pouvait être évalué à 25,303 p. 100. Cette quantité n'est point d'accord avec la quantité d'acide libre que la chaleur peut chasser ; en présence de l'alcali il se fait un nouveau sel. Pour élucider la question, j'ai préparé une quantité suffisante du sous-nitrate produit dans ces conditions pour le soumettre à l'analyse.

J'ai dissous du nitrate acide dans l'acide azotique, j'ai rougi avec quelques gouttes de tournesol et j'ai saturé avec une solution étendue de soude ; le précipité produit a été égoutté, lavé et analysé. J'ai trouvé pour sa composition :

$BiO^3 = 88{,}7 \quad AzO^5 = 8{,}30 \quad HO = 3$

Correspondant à la formule :

11 BiO^3	=	89,17
5 AzO^5	=	7,91
11 HO	=	2,90
		99,98

Ce sel $11BiO^3,5AzO^5,11HO$ peut s'écrire aussi : $5BiO^3,AzO^5,6BiO^3,11HO$. Il renferme 7,91 p. 100 (*théorie*) et 8,30 (*trouvé*) d'acide azotique, lequel ajouté à l'acide trouvé volumétriquement fait :

25,303
8,30
33,603

33^gr^,603 au lieu de 32^gr^,727 que donne la théorie.

Remarque : il est curieux que ce sel renferme le même nombre d'équivalents de HO que le nitrate acide.

Si pour comparer ce sel à ceux dont les formules sont données dans le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz on fait l'oxyde de bismuth = Bi^2O^3, on a :

$$4Bi^2O^3 = 89,15$$
$$3AzO^5 = 8,13$$
$$6HO = 2,71$$

Dans l'ouvrage précité ce sel est écrit avec 9 équivalents d'HO, $4Bi^2O^3,3AzO^5 9HO$.

Remarquons enfin que ce sel est le même que celui provenant des 12e, 13e, et 14e lavages et que nous avons signalé au commencement.

Deux procédés essentiellement différents conduisent à l'obtention de ce sel. Si je puis l'obtenir cristallisé, il n'y aura plus de doutes sur son existence.

Les recherches qui précèdent peuvent, au point de vue théorique, éclairer la constitution des sels de bismuth et au point de vue pratique permettre de préparer pour l'usage médical un azotate de bismuth de composition toujours identique et qui serait réellement un sel bien défini.

Pour une préparation en grand on peut avoir recours à la décomposition du sel acide par la chaleur dans des appareils fermés de façon à recueillir l'acide dégagé et à le faire servir à une opération ultérieure ; on lave le produit pour enlever les dernières traces d'acide.

Dans son officine, le pharmacien peut avoir recours à la saturation de l'acide libre par le carbonate de chaux ou celui de magnésie. Il n'y a aucune perte, le rendement est théorique, l'opération très-simple et très-courte ; il suffit de quelques lavages sur le filtre pour entraîner l'azotate de chaux ou de magnésie. Le sous-nitrate obtenu est très-blanc et très-léger.

Sur les propriétés de la conicine ; par M. A. Petit, pharmacien, licencié ès sciences.

Ayant eu occasion de faire préparer de grandes quantités de

conicine par le procédé du Codex, il m'a paru intéressant d'étudier les propriétés de cet alcaloïde.

J'ai pu ainsi m'assurer que le point d'ébullition, la densité, le pouvoir polarimétrique étaient très-différents de ceux qu sont généralement admis.

Il résultera aussi de mes recherches que le pouvoir rotatoire ne peut servir à constater la pureté de la conicine et, quand elle est étendue, à donner d'une manière précise le degré de la dilution.

La conicine du commerce n'est, en général, étendue que par un mélange d'eau et d'alcool. Elle ne renferme, au moins pour les échantillons que j'ai examinés, que de faibles traces de méthylconicine et d'ethylconicine, et quant à la conhydrine, son pouvoir rotatoire diffère peu de celui de la conicine. Le produit, obtenu par une opération en grand, a été soumis à la distillation dans un courant d'hydrogène, le flacon condensateur étant muni d'un tube plongeant dans l'eau de manière à s'opposer à la rentrée ultérieure de l'air. A la tubulure de la cornue est adapté un thermomètre dont le 0 et le point 100 ont été vérifiés avec soin au moment de l'expérience, et qui est placé en dehors du liquide.

Dans ces conditions, il n'est pas nécessaire de faire passer un courant continu de gaz hydrogène, et le produit distillé est presque incolore. Le thermomètre plongé dans les vapeurs accuse au commencement de la distillation une élévation croissante de température. Arrivée à 170°, la température reste constante pour s'élever à 171° et 172° vers la fin de l'opération au moment où la conhydrine distille.

On a ainsi séparé trois liquides :

Le produit A passant à la distillation de 130° à 140°,
Le produit B — — de 160° à 170°,

mais la majeure partie à 170°.

Enfin le produit C, beaucoup plus abondant, passant à 170° et qui servira à nos expériences.

1 centimètre cube de cette conicine C a donné 1,089 de chlorhydrate, la quantité théorique étant 1,093. Ce chlorhydrate nous a donné 22 p. 100 de chlore, la quantité théorique étant

21,9 p. 100. Le dosage par l'acide sulfurique titré nous a donné pour 1 centimètre cube de conicine $6^{cc},6$ d'acide sulfurique à 50 grammes d'acide monohydraté par litre, le dosage théorique étant $6^{cc},65$.

L'échantillon C est donc de la conicine pure.

Température d'ébullition. — Le point d'ébullition est de 170°, la pression étant ce jour-là exactement égale à $0^{m},760$. On sait que les points d'ébullition de la conicine indiqués dans les auteurs varient de 136°,5 Wertheim à 212° Ortigosa. Le point d'ébullition inscrit au Codex français et admis par presque tous les auteurs est 212°. Il est juste d'ajouter que Blyth l'avait fixé entre 168° et 171°.

Densité. — La densité attribuée à la conicine est 0,878 (Gerhardt, Pelouze, Wurtz) et 0,89 (Berthelot, Dragendorff).

Voici les nombres que nous avons trouvés; ils ont été déterminés avec le plus grand soin par la méthode du flacon et à la température de 12° :

Produit	A densité.	= 0,869
—	B.	= 0,850
—	C (conicine pure). .	= 0,846

Pouvoir polarimétrique. — Les expériences ont été faites à la lumière du sodium et avec l'appareil à pénombre de M. Laurent.

Voici les nombres que j'ai obtenus pour un tube de 2 décimètres à la température de 12° :

Produit	A.	$\alpha = + 9°,75$
—	B	$\alpha = + 11°,41$
—	C (conicine pure) .	$\alpha = + 18°,74$

En calculant le pouvoir rotatoire d'après la formule

$$D = \frac{\alpha}{dl},$$

on aura

$$D = \frac{+ 18°,74}{0,846 \times 2} = + 11°.$$

Notre regretté collègue M. le professeur Buignet avait déterminé le pouvoir rotatoire de la conicine et l'avait trouvé pour la lumière jaune égal à +20°,7, mais il convient de faire observer que M. Buignet ne disposait que de 0gr,826 de conicine dont il lui a été par conséquent difficile de vérifier la pureté.

Nous nous proposons d'examiner le pouvoir rotatoire des dérivés éthylés et méthylés de la conicine, et peut-être trouverons-nous une explication satisfaisante de cette grande divergence. Quant à la conhydrine, ainsi que nous le verrons plus tard, son pouvoir rotatoire est peu différent de celui de la conicine.

Il est utile de faire remarquer que le pouvoir rotatoire de la conicine varie si on l'examine quelque temps après sa préparation; mais ce qu'il y a de curieux, c'est qu'il augmente dans l'échantillon A, tandis qu'il diminue dans les produits B et C.

On trouve en effet le lendemain, à la température de 15° pour un tube de 20 centimètres :

Produit	A. . .	$\alpha = + 10°,8$
—	B. . .	$\alpha = + 16°,9$
—	C. . .	$\alpha = + 18°,4$

Trois jours après, température de 15° :

Produit	A. . .	$\alpha = + 11°,27$
—	B. . .	$\alpha = + 16°,53$
—	C. . .	$\alpha = + 18°,36$

Et enfin huit jours après nous trouvons :

Produit	B. . .	$\alpha = + 15°,71$
—	C. . .	$\alpha = + 17°,53$

Le pouvoir rotatoire de la conicine pure est devenu

$$D = \frac{+ 17°,53}{0,846 \times 2} = + 10°,36.$$

En dissolvant la conicine dans divers liquides, nous avons vu que les uns ne modifient pas l'action de ce corps sur la lumière polarisée, et que les autres diminuent le pouvoir rotatoire.

L'éther, l'huile, la benzine sont sans action; le chloroforme diminue sensiblement le pouvoir rotatoire, mais beaucoup moins que l'alcool.

Le produit C déviant de $+ 17°,53$ et répondant à un pouvoir rotatoire de $+ 10°,36$, étendu d'un volume égal d'alcool absolu, ne donne plus que $+ 6°,28$ pour un tube de 20 centimètres. Le pouvoir rotatoire moléculaire de la conicine, dans ces conditions d'expériences, déterminé au moyen de la formule

$$D = \alpha \frac{v}{pl},$$

donne

$$D = \frac{+ 6°,28 \times 100}{2 \times 42^{gr},30} = + 7°,42.$$

Le volume total étant de 100 centimètres cubes et $42^{gr},30$ représentant le poids de 50 centimètres cubes de conicine.

Bromhydrate et chlorhydrate. — La conicine C se conserve très-longtemps sans altération. Combinée directement à l'acide bromhydrique et à l'acide chlorhydrique, elle donne avec la plus grande facilité de très-beaux sels, très-stables à la température de 100° et même de 120°.

Pour les préparer, le meilleur procédé consiste à employer de la conicine distillée dans un courant d'hydrogène et incolore. Cette conicine est additionnée d'acide chlorhydrique ou bromhydrique jusqu'à réaction très-légèrement acide. Par évaporation lente au bain-marie, on obtient de beaux cristaux de bromhydrate et de chlorhydrate d'une blancheur parfaite.

Quant à la modification insoluble du bromhydrate de conicine, observée par M. Mourrut, quand on élève la température au-dessus de 60°, la quantité qui s'est produite dans mes expériences a été si faible qu'elle m'a paru absolument négligeable. Du bromhydrate en très-beaux cristaux dissous dans l'eau distillée, formant une solution limpide et incolore, chauffé une demi-heure à 100°, n'a donné lieu à aucun précipité.

1 gramme de bromhydrate essoré avec soin et séché à 120° a perdu seulement 0,008.

1 gramme de chlorhydrate dans les mêmes conditions a perdu 0,01.

Ces deux sels sont donc des sels anhydres ainsi que

MM. Mourrut et Portes l'avaient déjà reconnu pour le bromhydrate.

Le bromhydrate est soluble dans deux parties d'eau distillée, le chlorhydrate est un peu plus soluble.

Le bromhydrate est soluble dans deux parties d'alcool, le chlorhydrate dans trois parties.

Le chlorhydrate nous a donné 22 p. 100 de chlore (moyenne de cinq analyses). Quantité théorique 21,9 p. 100. Le bromhydrate 38,5 p. 100 de brome (moyenne de cinq analyses). Quantité théorique 38,8 p. 100.

L'examen polarimétrique de ces sels nous a fourni des résultats intéressants. Le pouvoir rotatoire est en effet absolument différent selon qu'ils sont dissous dans l'eau ou dans l'alcool.

Chlorhydrate (solution aqueuse). . .	D = + 0°,54
— (solution alcoolique. .	D = + 3°,8
Bromhydrate (solution aqueuse). . . .	D = + 0°,5
— (solution alcoolique. . .	D = + 3°,25

Le pouvoir rotatoire de la conicine contenue dans ces sels en solution alcoolique est sensiblement égal à +5° et en solution aqueuse à +0°,8, ce qui établit la proportion de 6 à 1.

La conhydrine qui a distillé vers la fin de l'opération, dissoute dans l'alcool, a donné D=+11°,4.

Son chlorhydrate nous a donné 20 p. 100 de chlore, la quantité théorique étant de 19,7 p. 100.

Ce travail était terminé quand nous avons eu l'idée de le reprendre sur de la conicine pure préparée avec un échantillon de provenance allemande. Ce produit nous a donné, au point de vue chimique, les mêmes dosages que la conicine pure que nous avions préparée par le procédé du Codex. Au point de vue physique, les résultats obtenus ont été sensiblement les mêmes pour le point d'ébullition (169° à 170°) et la densité (0,849) à 14°, mais le pouvoir rotatoire différait notablement.

L'observation dans un tube de 20 centimètres à la température de 14° nous a donné en effet + 26°,76 (au lieu de + 18°,74

obtenus dans les expériences précédentes sur la conicine C), ce qui correspond à un pouvoir rotatoire

$$D = \frac{+\ 26°,76}{0,849 \times 2} = +\ 15°,79.$$

J'ai voulu examiner l'influence exercée sur le pouvoir rotatoire par une addition d'eau distillée. 1/40 d'eau ramène la notation de + 26°,76 à + 23°,5 et 1/10 la ramène à + 18°,2.

On voit que l'addition d'une petite quantité d'eau diminue d'une façon notable le pouvoir rotatoire.

En résumé, la conicine pure a une densité de 0,846 à 0,849 à 14°. Elle bout à 169°-170° sous la pression de $0^m,760$.

1 centimètre cube doit donner 1,093 de chlorhydrate anhydre, contenant 21,9 p. 100 de chlore, et saturer exactement $6^{cc},65$ d'une solution contenant 50 grammes d'acide sulfurique monohydraté par litre.

Quant au pouvoir rotatoire, tout en ayant une grande importance, il ne peut donner que des résultats approximatifs et doit être corroboré par les autres essais.

Dans nos expériences, il a été compris entre + 10°,36 et + 15°,79.

Comment expliquer ces différences dans des produits ayant toutes les autres propriétés de la conicine pure?

Existe-t-il des produits isomères et différant seulement par leur pouvoir rotatoire? La conicine retirée des semences de ciguë est-elle un mélange en proportion variable de conicine active et de conicine inactive sur la lumière polarisée?

De nouvelles expériences nous permettront, peut-être, d'élucider cette question.

Sur la production de l'acide racémique dans la fabrication de l'acide tartrique; par M. E. Jungfleisch.

Les beaux travaux de M. Pasteur ont donné depuis longtemps un certain intérêt à la recherche de l'origine de l'acide racémique obtenu parfois dans les fabriques d'acide tartrique. On sait, en effet, qu'en diverses circonstances, l'acide racémique

s'est montré dans quelques fabriques d'acide tartrique et a disparu bientôt sans qu'on ait pu expliquer nettement cette apparition et cette disparition également mystérieuses. Une sorte d'enquête faite à ce sujet il y a vingt-cinq ans avait conduit à cette conclusion que les tartres de certains pays contiennent parfois de l'acide racémique et introduisent dès lors celui-ci dans les produits fabriqués (1). Cette manière de voir a généralement prévalu jusqu'à ces derniers temps, non cependant sans laisser quelques doutes dans l'esprit de certains chimistes. On a remarqué, en effet, que des tartres d'une même origine, provenant parfois d'un même lot, traités simultanément dans deux usines différentes, ont donné dans l'une de l'acide racémique et n'en ont pas donné dans l'autre. Ce fait vient contredire l'explication admise.

Quand il a été établi, par les expériences de M. Dessaignes et pas les miennes, que sous l'influence de la chaleur l'acide tartrique ordinaire se transforme facilement en acides tartrique inactif et racémique, j'ai été conduit à penser que l'acide racémique recueilli parfois dans certaines fabrications pouvait s'être formé dans le cours des opérations, lorsque les solutions tartriques se sont trouvées soumises pendant longtemps à l'action d'une température élevée. Cette dernière condition est fréquemment réalisée pendant les évaporations : dans la plupart des fabriques, dans toutes celles qui ne concentrent pas les solutions dans le vide, les liqueurs sont évaporées à plusieurs reprises, de telle manière que certaines eaux mères sont chauffées à chaque évaporation pendant un certain nombre de fois vingt-quatre heures. En outre, la concentration étant effectuée soit à feu nu, soit au moyen de serpentins que traverse de la vapeur, certaines portions de la masse, par leur contact avec les surfaces métalliques, sont portées momentanément à des températures assez élevées.

Pour m'éclairer à ce sujet, j'ai visité un grand nombre de fabriques d'acide tartrique, et l'examen des diverses opérations qu'on y pratique m'a démontré que la transformation par la chaleur doit être effectuée, plus ou moins, dans le plus grand

---

(1) *Comptes rendus*, 1856, t. XXXVI, p. 17 et suiv.

nombre des cas. L'étude des dernières eaux mères incristallisables restant à la fin des traitements a achevé d'établir ma conviction (1).

Quand on recherche dans ces eaux mères la présence de l'acide racémique, après des traitements assez longs, on n'arrive à déceler la présence de quantités sensibles de cet acide que dans un petit nombre d'échantillons. Sa production correspondant à une transformation très-avancée et étant en quelque sorte exceptionnelle, j'ai dû renoncer à prendre l'acide racémique comme indice du phénomène. D'autre part, j'ai fait voir antérieurement qu'à des températures peu supérieures à 100°, l'acide tartrique droit donne fort peu d'acide racémique, mais une proportion notable d'acide tartrique inactif; on peut donc prendre la présence de ce dernier comme témoin de la modification qu'il s'agit d'établir. Or, j'ai trouvé de l'acide tartrique inactif, en quantité plus ou moins grande, dans toutes les eaux mères que j'ai examinées.

J'ai même constaté la présence d'une petite quantité de cet acide dans des eaux mères provenant de liqueurs concentrées dans le vide à basse température, eaux mères qui m'avaient été remises par M. Scheurer-Kestner. Cela semble tout d'abord contraire à la manière de voir que j'expose. mais s'explique facilement par un examen plus approfondi. Aucun fabricant ne suit, en effet, la méthode qu'indiquent les livres classiques, la méthode de Scheele modifiée par Lowitz. Toutes les fabriques françaises et allemandes, notamment celle de Thann, d'où provenait l'échantillon en question, appliquent le procédé de M. Ch. Kestner : on traite à chaud les tartres ou les lies par l'acide chlorhydrique dilué, puis on précipite la liqueur filtrée par de la craie ou de la chaux. Il est évident que de l'acide inactif

---

(1) Qu'il me soit permis de remercier ici MM. Scheurer-Kestner, Seybel, Mulaton, Arnaud d'Agnel, Legrée et Chazal, qui ont bien voulu mouvrir leurs usines de Thann, Liesing (Autriche), Lyon et Marseille, et ont mis libéralement à ma disposition les produits qui m'ont été nécessaires. Je prie également MM. Cazalis-Leenhardt, de Montpellier, et Laws et C°, de Londres, d'agréer mes remercîments pour les échantillons qu'ils ont bien voulu m'adresser.

peut prendre naissance dans cette première phase de l'opération.

En résumé, l'existence de l'acide tartrique inactif dans les eaux mères étant constatée, on doit considérer comme établie l'influence de la chaleur sur la transformation de l'acide tartrique droit en ses isomères optiques pendant sa fabrication.

— Dans le cours de cette étude, faite il y a quelques années déjà, un seul des faits observés m'avait paru en contradiction avec la conclusion précédente. Ce fait était le suivant : Les eaux-mères de telle fabrique, dans laquelle on opère avec beaucoup de soin et par des procédés satisfaisants, dans laquelle, par exemple, on évapore les liqueurs en les chauffant avec de la vapeur à basse pression, sont extrêmement riches en acide tartrique inactif et même en acide racémique, alors que les eaux-mères de telle autre fabrique, pourvue d'appareils moins perfectionnés, évaporant à feu nu, n'en renferment que des quantités beaucoup moindres. Comment expliquer que la transformation, si elle est due exclusivement à l'action de la chaleur, soit plus active dans le premier cas que dans le second? Pendant longtemps, cette question est restée pour moi sans réponse, et j'ai dû abandonner ce sujet.

Des recherches que je poursuis actuellement sur la constitution des émétiques, m'ont conduit à reconnaître que les sexquioxydes jouent dans ces composés un rôle spécial sur lequel je m'expliquerai prochainement. Rapprochant mes nouveaux résultats de ce fait établi par mes analyses antérieures que les eaux mères riches en acide inactif sont en même temps riches en alumine, j'ai pensé que cette alumine est susceptible de jouer un rôle dans le phénomène, et j'ai repris la question à un point de vue particulier.

J'ai fait alors les expériences suivantes :

I. Deux tubes scellés contenant chacun 32 grammes d'acide tartrique et 5 centimètres cubes d'eau et deux autres tubes semblables contenant 32 grammes d'acide tartrique, 5 centimètres cubes d'eau et 3 grammes de tartrate d'alumine pur, ont été chauffés simultanément dans un même bain d'huile à 145° pendant 48 heures environ.

Après avoir repris par un peu d'eau le contenu des tubes, on a traité séparément le produit des premiers et celui des seconds. Le liquide provenant de l'acide tartrique chauffé en présence de l'alumine, a été additionné d'abord d'une quantité d'acide sulfurique un peu supérieure à celle qui correspond au poids de l'alumine, puis d'un grand volume d'alcool fort : le sulfate d'alumine insoluble dans l'alcool se précipite, il peut être séparé par filtration et lavé à l'alcool. La liqueur obtenue étant distillée, puis privée d'acide sulfurique par l'hydrate de baryte ajouté en quantité exactement correspondante, et enfin évaporée, donne comme résidu l'acide des seconds tubes dépouillé d'alumine. On soumet alors cet acide et celui qui a été chauffé sans alumine à des traitements identiques. On divise la solution en deux volumes égaux, on sature exactement l'un de ces volumes par de la potasse, puis on mélange les deux portions : du tartrate acide de potasse ne tarde pas à cristalliser, et, si le volume de liquide dans lequel on opère est faible, la plus grande partie de l'acide tartrique droit se trouve ainsi précipitée. On lave à la trompe avec fort peu d'eau la crème de tartre, on la sèche et on la pèse. Quant à l'eau mère, par une concentration convenable, on peut en extraire encore une petite quantité de crème de tartre que l'on réunit à la première ; mais elle est surtout chargée de tartrate acide de potasse inactif, sel très-soluble dans l'eau. On peut apprécier la quantité de ce dernier sel et, par suite, celle de l'acide tartrique transformé, en précipitant par du chlorure de calcium la liqueur neutralisée, lavant, séchant et pesant le sel de chaux déposé.

En opérant ainsi, on a obtenu avec les 64 grammes d'acide tartrique chauffé seul, 80 grammes de bitartrate de potasse droit et 6 grammes d'un sel de chaux formé surtout par l'acide tartrique inactif ; tandis que l'expérience faite avec l'alumine a donné 40 grammes de bitartrate de potasse droit et 36 grammes d'un sel de chaux formé aussi presque exclusivement par l'acide tartrique inactif. Dans les deux cas, si l'acide tartrique était resté non modifié, et sans tenir compte de la crème de tartre tenue en dissolution dans l'eau mère, on aurait dû recueillir 85 grammes de bitartrate de potasse droit. La même

expérience répétée plusieurs fois a donné constamment des résultats semblables.

Il est donc établi que la présence de l'alumine dans les solutions d'acide tartrique chauffées augmente considérablement la transformation de l'acide tartrique droit en ses variétés optiquement inactives.

II. Une autre expérience a été faite pour rechercher si l'alumine neutralisée par un acide minéral tel que l'acide sulfurique agit de la même manière que l'alumine isolée, c'est-à-dire combinée à l'acide tartrique lui-même.

On a chauffé simultanément dans un même bain d'huile à 140° pendant 50 heures, deux tubes scellés renfermant 30 grammes d'acide tartrique et 5 grammes d'eau, et deux autres remplis comme les précédents, mais contenant en plus chacun 3 grammes de sulfate d'alumine cristallisé. En opérant comme dans la précédente expérience, après séparation de l'alumine, on a obtenu pour l'acide tartrique chauffé seul 72 grammes de bitartrate de potasse droit et 3gr,50 de tartrate inactif de chaux, et pour l'acide chauffé avec le sulfate d'alumine 64 grammes de crème de tartre et 8 grammes de tartrate inactif de chaux. Le poids d'acide tartrique mis en expérience dans l'un et l'autre cas correspondait à 79 gammes de crème de tartre. En variant les conditions de l'expérience, on a observé dans tous les cas des résultats analogues.

En présence du sulfate neutre d'alumine, la production d'acide tartrique inactif est donc augmentée, mais dans une proportion moindre que lorsque la base terreuse est combinée seulement à l'acide tartrique.

III. Dans le but de rechercher si la transformation ne serait pas activée dans les dernières expériences citées par le partage de l'alumine entre les acides sulfurique et tartrique, partage entraînant l'action propre de l'alumine, j'ai opéré comme précédemment, mais en ajoutant des quantités croissantes d'acide sulfurique au sulfate d'alumine. Les résultats observés prouvent que l'acide sulfuriqne entrave l'action de l'alumine. Toutefois, dès que l'excès d'acide sulfurique devient un peu notable, la décomposition de la matière organique est considérable quand

on élève beaucoup la température. Ce phénomène nuit à la netteté des résultats.

— Ces faits étant établis, on peut se rendre compte de leur influence sur la nature de l'acide tartrique produit dans les fabriques. L'élévation de la température peut déterminer, on le sait, la production des acides racémique et tartrique inactif, mais d'ordinaire, dans la fabrication, elle n'est pas suffisante pour modifier beaucoup l'acide droit; elle entraîne la formation d'un peu d'acide tartrique inactif, mais elle ne forme sensiblement de l'acide racémique que dans des circonstances de chauffage exceptionnelles. Son action doit être rendue singulièrement plus efficace par la présence de l'alumine dans les liqueurs.

Or cette alumine existe, je l'ai dit, en quantités presque toujours très-considérables dans les eaux mères des fabriques. Sans rapporter les analyses nombreuses que j'ai faites à ce sujet, je me bornerai à donner quelques indications relatives à des eaux mères incristallisables provenant de la fabrique de M. Seybel, à Liesing (Autriche). Dans cette fabrique, l'acide racémique s'est montré assez fréquemment dans ces dernières années; des échantillons importants de cet acide y ont été recueillis et ont figuré à l'exposition de Vienne. Les analyses de deux échantillons de ces eaux mères m'ont donné les résultats suivants rapportés à 100 parties d'eau mère :

	I.	II.
Alumine.	6,27	8,8
Cendres.	8,03	10,22
Acide sulfurique.	15,6	18,95

Si l'on calcule la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la saturation de l'alumine dosée dans les deux cas, on trouve 17,87 pour le premier et 25,08 pour le second, quantités supérieures à celles qui existent réellement. D'ailleurs l'acide minéral se trouve en partie neutralisé par les autres oxydes métalliques des cendres. J'ajoute que d'après une communication que je dois à l'obligeance de M. Seybel fils, certaines eaux mères analysées à l'usine de Liesing contenaient jusqu'à 11 p. 100 d'alumine. En réalité, cependant, les faits sont encore plus favorables à la transformation dont je parle que ne tendrait

à le faire croire la composition des eaux mères; les fabricants ajoutent le plus souvent de l'acide sulfurique aux liqueurs après les évaporations, pour faciliter les cristallisations. Il en résulte que l'acide tartrique est chauffé avec une plus grande proportion d'alumine libre que ne l'indique l'analyse du résidu de la cristallisation.

Les eaux mères où les acides tartriques optiquement inactifs sont peu abondants donnent des résultats différents. Dans l'une d'elles qui provient cependant d'une usine où l'évaporation est faite à feu nu, j'ai trouvé 5,8 p. 100 de cendres très-pauvres en alumine et 17,5 d'acide sulfurique; cette quantité d'acide peut saturer un poids d'alumine supérieur au poids total des cendres. Une autre, d'origine analogue, contenait 22 p. 100 d'acide sulfurique et 1,27 d'alumine, etc.

Un argument différent me paraît encore avoir une certaine valeur.

Si l'acide racémique, observé parfois à Thann, à Liesing et ailleurs, a pris naissance dans la fabrication, comme je le pense, il doit toujours s'y montrer accompagné de l'acide tartrique inactif, lequel se forme en bien plus grande abondance que lui quand on porte l'acide tartrique à des températures qui ne sont pas très-élevées, même en présence de l'alumine. C'est précisément ce que l'expérience confirme. Les eaux mères de Liesing, eaux mères qui laissent déposer de temps en temps de l'acide racémique, sont extrêmement riches en acide inactif, tellement riches que, d'après la quantité considérable de ce composé que j'ai pu extraire d'une faible portion de matière, c'est par centaines de kilogrammes qu'il faut compter le poids d'acide tartrique inactif existant dans les bacs où ont été prélevés mes échantillons. L'acide inactif s'est toujours produit en même temps que l'acide racémique et en plus grande quantité, mais tandis que ce dernier, peu soluble dans l'eau, cristallisait et s'isolait facilement; l'acide inactif, qui ne cristallise bien qu'à l'état de pureté, malgré sa grande abondance, est resté méconnu (1).

(1) On reviendra prochainement sur ce sujet. Je termine actuellement, en collaboration avec M. Damoiseau, une étude détaillée de l'acide tartrique inactif.

— Ceci posé, on arrive facilement à se rendre compte des circonstances dans lesquelles de l'acide racémique a dû se montrer dans les fabriques.

L'alumine peut entrer dans les produits, soit par les tartres et les lies traités, soit par la chaux ou la craie employées dans les traitements. Cette alumine s'accumule dans les résidus incristallisables. Parfois, lorsque le tartrate de chaux a été mal lavé et est resté souillé de sels de potasse, une certaine quantité d'alumine sort de la fabrication sous forme d'alun cristallisé : dans ces circonstances, l'imperfection des procédés de lavage sert jusqu'à un certain point l'intérêt du fabricant. Mais le plus souvent l'alumine reste dans les eaux mères et y retient incristallisable une forte proportion d'acide tartrique.

En général, quand ces résidus soumis à des traitements prolongés, quelquefois pendant plusieurs années, cessent de donner des cristaux, on les précipite par la chaux dans le but de séparer l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux, les produits étrangers restant en solution. Or, dans les conditions où l'on effectue d'ordinaire cette précipitation, on obtient du tartrate de chaux qui entraîne sous divers états la totalité de l'alumine des liqueurs. D'autre part, le tartrate de chaux insoluble contient en même temps tout l'acide racémique et tout l'acide tartrique inactif; en traitant le précipité par l'acide sulfurique, on aura de l'acide tartrique droit mélangé de ces deux acides et aussi d'alumine. La préparation nouvelle sera donc riche en produits transformés et en alumine capable de favoriser la transformation; en conséquence, elle devra donner de l'acide racémique, si aux circonstances précédentes vient s'ajouter pendant les évaporations un chauffage prolongé ou exagéré.

D'après les renseignements que j'ai pu recueillir, ce serait, en effet, dans le traitement des résidus par la méthode indiquée, que l'acide racémique apparaît le plus fréquemment dans les cristallisoirs. Un fait signalé par M. Kestner (1) en 1853, fait cité alors comme propre à établir que les tartres de la Saintonge contiennent de l'acide racémique, peut ici me servir d'exemple : une partie de tartrate de chaux pro-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXVI, p. 17.

venant de la liquidation d'une fabrique de crème de tartre et d'acide tartrique de Saint-Maixent (Deux-Sèvres), et obtenu par la précipitation des eaux mères, ayant été traitée seule, a donné à M. Kestner de l'acide racémique en assez grande abondance. Je suis persuadé que si l'on traitait ainsi séparément les résidus des fabriques, on observerait plus souvent la production de l'acide racémique : ordinairement on les fait rentrer simplement dans la fabrication et le peu d'acide racémique qu'ils renferment se trouve dissimulé par les masses énormes auxquelles il est mélangé. J'ajoute que les nouvelles eaux mères ainsi obtenues seraient très-riches en acide tartrique inactif.

En résumé, sans nier, ce qui reste d'ailleurs à démontrer, que certaines vignes produisent dans des circonstances particulières de l'acide racémique, je pense que ce corps, lorsqu'il se montre dans les fabriques, y prend naissance d'ordinaire sous l'action simultanée de la chaleur et de l'alumine. Je pense de plus que si cette explication du phénomène n'est pas la seule possible, elle est au moins suffisante pour écarter toute interprétation basée sur des hypothèses en faveur desquelles aucun fait ne peut être présenté.

MATIÈRE MÉDICALE.

Culture du Cinchona et du Jalap, à la Jamaïque. — Les essais de culture du Cinchona, inaugurés il y a huit ans à la Jamaïque, ont démontré que cette culture est admirablement propre à la plantation de plusieurs espèces et spécialement de *Cinchona succirubra*, dans la région des montagnes bleues surtout. Les Cinchonas fleurissent abondamment et donnent une grande quantité de semis qui germent spontanément autour des plantations. On a cependant constaté des signes de maladie, surtout parmi les pieds provenant de semis et en particulier aussitôt après la germination. Mais, comme les pertes sont singulièrement moindres pour les sujets obtenus de boutures, on

s'est mis en mesure de déposer, en 1877, dans la partie de forêt qui a été appropriée à cet effet, environ 20,000 boutures.

Les espèces principalement cultivées à la Jamaïque sont les *Cinchona officinalis*, *calisaga* et *succirubra*, qu'on tient à environ 12 pieds de distance, ce qui donne 300 pieds par acre.

Le *Cinchona officinalis* atteint une hauteur de 33 pieds 8 pouces sur une circonférence de 25 pouces au-dessus du sol, l'écorce ayant une épaisseur d'un quart de pouce.

Le *Cinchona calisaga,* dont on possède plusieurs variétés, environ 2,000 pieds, acquiert 25 pieds de hauteur sur 26 pouces de circonférence au-dessus du sol et a une écorce un peu plus épaisse.

Le *Cinchona succirubra*, qui paraît être l'espèce la mieux appropriée à la Jamaïque et dont on possède, à diverses altitudes et expositions, environ 50,000 pieds, a jusqu'à 33 pieds 1/2 de hauteur sur 26 pouces de circonférence à 18 pouces du sol; son écorce a un peu plus d'un quart de pouce d'épaisseur. Un pied de 25 pieds sur 18 pouces de circonférence près du sol, qui est tombé au printemps de 1876, a donné 4 livres d'écorce sèche: mais il faut observer que la quantité de ce produit serait beaucoup plus considérable (16 livres) sur des pieds âgés de 26 ans; que dans ce cas l'écorce perdrait moins par la dessiccation et serait plus riche en alcaloïde, et par conséquent aurait une valeur commerciale supérieure.

Dans un terrain de 2 acres, voisin de la plantation du *Cinchona*, on cultive plusieurs autres plantes médicinales et particulièrement le jalap dont on a récolté 1,700 livres en 1876: on compte en outre en recueillir dans quelques mois 3,000 livres, destinées à être exportées en Angleterre. (*Journal of the Society of Arts*, 6 juillet 1877.)

J. L. S.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

Paris — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Sur les densités de vapeur; par M. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE.

J'ai fait voir, dans ma dernière communication (1), que les volumes d'oxygène, de chlore, d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate d'ammoniaque, dont les poids s'équivalent devant 39 grammes de potassium, sont entre eux comme les nombres 1, 2, 4 et 8. On constate facilement que les corps représentent 1 ou 2 volumes de vapeur, que les composés binaires représentent 2 ou 4 volumes, et qu'enfin on ne trouve 8 volumes que dans les matières très-complexes, en particulier les sels à bases et acides volatils.

Je n'ai jamais compris (et bien des atomistes sont de mon avis) pourquoi l'on a voulu, sans démonstration rigoureuse, rayer du nombre des matières qui peuvent exister à l'état de vapeur celles qui représentent 8 volumes. Je vais reprendre à nouveau les arguments qui jusqu'ici contredisent cette prétention, en m'appuyant sur les faits que nous avons opposés, M. Troost et moi, à deux chimistes habiles, MM. Wanklyn et Robinson, et j'y ajouterai ceux que nous fournissent les découvertes récentes faites en chimie générale et en thermochimie.

Si l'on détermine par le procédé de Gay-Lussac le volume V que peut prendre l'unité de poids de matière qui se réduit en vapeur à une température θ, on calcule le poids du litre et par suite la densité de vapeur au moyen de la formule

$$D = \frac{1 + \alpha\theta}{V} \text{ (2)}.$$

Pour certaines vapeurs le nombre D est toujours le même, quelle que soit la température, et alors $V : (1 + \alpha\theta)$ est

(1) Voir ce recueil, t. XXVI, p. 49.

(2) Le procédé de M. Dumas, où l'on fait varier le poids de la vapeur en laissant son volume sensiblement constant, amène aux mêmes conséquences, en modifiant légèrement le mode de raisonnement.

constant. On a le droit de dire que la vapeur se dilate comme la matière thermométrique, c'est-à-dire comme l'air.

Mais il arrive très-souvent que cette densité ainsi calculée est variable avec la température. Le coefficient n'est plus celui de l'air, mais devient une fonction de la température. Cette modification profonde dans une propriété physique de la matière mérite une attention sérieuse : elle implique qu'il se produit dans la vapeur un travail interne qui peut être considérable et dont il est important de rechercher la nature et les analogies.

Les quantités de chaleur nécessaires pour obtenir un même travail avec des vapeurs à coefficients de dilatation variables ne sont pas les mêmes pour toutes ces vapeurs, comme elles sont sensiblement les mêmes pour les gaz incoercibles. Une portion de cette chaleur produit un travail interne qui modifie profondément les propriétés physiques ou chimiques des corps, d'où un changement d'état qui correspond soit à la dimorphie, soit à l'isomérie, soit à la décomposition des matières complexes.

Ce sont ces phénomènes que je vais analyser, en rapprochant ce qui se passe dans les vapeurs de ce que l'on observe plus facilement dans les matières solides ou liquides et dans les gaz incoercibles.

1° Depuis les premières et mémorables expériences de M. Cahours sur les densités de vapeur de l'acide acétique et de ses congénères, on sait que le chiffre qui représente la densité de vapeur de l'acide acétique varie de telle manière qu'en passant de 125 à 230°, l'équivalent de ce corps représente des volumes croissants depuis 3 environ jusqu'à 4. A partir de cette température, sa densité ne varie plus, et, par conséquent, l'acide acétique possède le coefficient de dilatation de l'air. Mais entre 125 et 230°, ce coefficient a diminué d'une manière continue depuis $\frac{4}{3 \times 273}$ jusqu'à $\frac{1}{273}$. Or, les propriétés chimiques de la matière n'ont pas changé, sa densité seule a varié, comme celle d'une masse de soufre prismatique récemment fondu qui change de forme et de densité d'une manière continue jusqu'à ce que cette densité prenne la valeur défi-

nitive du soufre octaédrique ; il est donc naturel de comparer ces deux changements d'état de l'acide et du soufre et de les rapporter à une véritable dimorphie. Dans les deux cas, le travail interne se manifeste par les mêmes phénomènes.

2° Quand on prend la densité de l'oxygène ozonisé de — 100°, par exemple, jusqu'à 200°, on sait que l'ozone se détruit d'une manière continue en se transformant en oxygène ordinaire. On en conclut qu'un poids donné d'ozone (supposé pur) fournit à 200° un volume égal au $\frac{3}{2}$ du volume qu'occuperait le même poids d'oxygène. Le coefficient de dilatation de l'ozone diminue donc depuis $\frac{3}{2 \times 273}$ jusqu'à $\frac{1}{273}$, en devenant constant au delà de 200°.

Le travail interne correspond, dans ce cas, à un changement d'état qu'il faut comparer à l'isomérie du phosphore ordinaire et du phosphore rouge. Les expériences de M. Berthelot permettraient même de calculer la quantité de chaleur équivalente au travail de la transformation de l'ozone avec le signe qui lui appartient.

Il en serait de même pour les vapeurs de soufre et de sélénium, le coefficient de dilatation du soufre diminuant entre 500 et 800° environ, depuis $\frac{3}{273}$ jusqu'à $\frac{1}{273}$, et conservant cette dernière valeur au delà de 800°.

3° Enfin, si l'on prend la densité de la vapeur d'eau aux environs de 100°, comme l'a fait Gay-Lussac, à 1,040°, comme nous l'avons fait M. Troost et moi, on trouve sensiblement le même nombre voisin de 0,625 et représentant 2 volumes de vapeur. Mais, si l'on pouvait déterminer cette densité à 2,500° (2,800°, suivant M. Bunsen), on trouverait que ce volume est sensiblement égal à $\frac{5}{4}$, par conséquent que le coefficient de dilatation de la vapeur d'eau augmente entre 100 et 2,500, depuis $\frac{1}{273}$ jusqu'à $\frac{5}{4 \times 273}$. Car mes premières expériences sur la dissociation de l'eau, en parfait accord avec celles que M. Bunsen a publiées depuis, démontrent qu'aux températures

de 2,500° suivant M. Debray et moi, de 2,800° suivant l'illustre professeur de Heidelberg, près de la moitié de cette vapeur est réduite à ses éléments, hydrogène et oxygène.

Ici le travail interne, manifesté par l'augmentation du coefficient de dilatation de l'eau, correspond à une décomposition de la matière, changement d'état d'un autre ordre que la dimorphie et l'isomérie et qui nécessite, dans ce cas, l'absorption d'une grande quantité de chaleur.

On obtient donc trois catégories de corps à densités de vapeurs variables dont je viens d'étudier les types.

1° Pour l'acide acétique, il existerait, d'après l'hypothèse de M. Cahours, sous deux formes distinctes, dont l'une, représentées par 2 volumes, se transformerait dans l'autre représentant 4 volumes, d'une manière continue depuis le point d'ébullition de l'acide acétique jusqu'à 230°. Ce dernier état dimorphique persisterait seul au delà de cette température.

2° La variation du coefficient de dilatation qui accompagne la transformation de l'ozone en oxygène ordinaire caractérise si nettement le changement d'état isomérique, que je n'ai pas besoin d'insister sur ce point.

3° J'arrive enfin aux corps pour lesquels la variation du coefficient de dilatation correspond à cette sorte de changement d'état qu'on appelle *dissociation* ou *décomposition*, suivant qu'il est partiel ou intégral.

On a prétendu faire entrer dans cette catégorie tous les composés souvent salins, toujours complexes, auxquels l'expérience assigne 8 volumes de vapeur, quelque basse que soit la température à laquelle on opère, comme le chlorhydrate, le bromhydrate, l'iodhydrate d'ammoniaque, les sels correspondants des ammoniaques composées et des bases organiques analogues à l'aniline, etc. Considérant *à priori* comme impossible l'existence de ces 8 volumes, on a prétendu que ces sels étaient dissociés, on voulait dire sans doute décomposés; car si l'on admet que la matière est dissociée, c'est-à-dire incomplétement décomposée, la partie décomposée et celle qui ne l'est pas devraient avoir la même densité de vapeur, à moins que les nombres donnés par l'expérience fussent très-discordants, ce qui n'est pas.

Il faut donc admettre l'hypothèse que le sel ammoniac et les autres sels en question sont entièrement décomposés, et cette hypothèse ne suffit pas si l'on veut raisonner avec quelque rigueur. Il faut admettre encore, et sans preuves suffisantes, que la matière décomposée a un volume double de la matière à l'état de combinaison, ce qui n'est pas évident. Ce serait même faux dans bien des cas, et en particulier pour l'acide chlorhydrique. Ce gaz possède, à la température de la flamme du chalumeau à gaz hydrogène alimenté par le chlore (vers 1,400 ou 1,500°), une tension de dissociation considérable. A une température plus élevée sa décomposition pourrait même être plus complète. Et cependant sa densité, prise à toutes ces températures, serait toujours de 4 volumes, le chlore et l'hydrogène étant ou n'étant pas combinés. Le même raisonnement s'applique à tous les corps cités plus haut, représentant 8 volumes et formés comme l'acide chlorhydrique, sans condensation de leurs éléments. Il ne suffit donc pas d'admettre, mais il faut prouver qu'à un moment quelconque de leur existence ils ont représenté 4 volumes, sans quoi on fait une pétition de principe.

Mais quelle hypothèse peut-on opposer aux faits suivants, que M. Troost et moi nous citons sans qu'on nous réponde ?

1° Le cyanhydrate d'ammoniaque se forme à plus de 1,000° par la réaction de l'ammoniaque sur le charbon ; il se forme à une température où l'acide cyanhydrique et même une grande partie de l'ammoniaque seraient décomposés s'ils étaient isolés. Comment peut-on admettre, sans une nouvelle hypothèse, qu'une pareille combinaison est détruite à une température de 57°, température à laquelle sa densité de vapeur représente 8 volumes ?

2° Le sulfhydrate neutre d'ammoniaque existe bien à 100° ; car à cette température il représente 4 volumes avec une condensation égale à $\frac{2}{3}$ (4 volumes d'ammoniaque et 2 volumes d'acide sulfhydrique forment 4 volumes de sulfhydrate neutre). A la même température de 100°, le bisulfhydrate d'ammoniaque (4 volumes d'acide sulfhydrique et 4 volumes d'am-

moniaque sans condensation) représente 8 volumes. S'il était décomposé, comme on le prétend, il se partagerait en 2 volumes d'acide sulfhydrique et 4 volumes de sulfhydrate neutre, ce qui ferait en tout 6 volumes et non 8, comme le donne l'expérience. Et comme le bisulfhydrate se forme au simple contact de l'acide sulfhydrique et du sulfhydrate neutre, je ne vois aucun moyen de supprimer son existence à 100°. Si ces deux corps possèdent incontestablement 8 volumes de vapeur, la question est vidée, et toute hypothèse devient inutile.

Il me resterait encore à parler des densités de vapeurs des corps susceptibles d'être dissociés, comme le sel ammoniac, et de donner les méthodes purement physiques qui permettent de reconnaître leur véritable état; mais je ne veux ni abuser de l'attention de l'Académie, ni dépasser les limites réglementaires des communications insérées dans les *Comptes rendus*. Dans une prochaine séance, j'aborderai ce sujet un peu ardu. Sachant la profonde et affectueuse estime que je professe pour le talent et le caractère de mon éminent confrère M. Wurtz, ayant eu le bonheur de donner à mon savant ami M. Berthelot l'occasion d'exprimer d'une manière si brillante ses idées sur cette importante question, l'Académie me pardonnera de l'occuper si longtemps de ce que je crois être la vérité et la doctrine rigoureuse de notre science dans le présent et dans l'avenir.

Sur la notation de Berzélius; par M. Berthelot.

M. Wurtz déclare, dans ses dernières notes, que Berzélius écrivait les oxydes et les chlorures comme les atomistes modernes. Il y a là une équivoque qu'il me paraît utile de rectifier; car les deux notations sont, en réalité, fort dissemblables. Berzélius écrivait les oxydes métalliques : KO, NaO, CaO, PbO, AgO, tous de la même manière, au lieu de les partager en deux groupes : K^2O, Ag^2O et CaO, PbO. Il écrivait aussi tous les chlorures de la même manière: KGl, CaGl, PbGl, AgGl; et non KCl, AgCl, opposés à $CaCl^2$, $PbCl^2$.

De telles formules mettent précisément en évidence les relations équivalentes entre les oxydes, les sulfures et les chlorures.

Mais Berzélius avait ajouté la barre, afin d'exprimer en même temps les relations entre les volumes gazeux de l'oxygène (1 équivalent = 1 volume gazeux, c'est-à-dire un atome de Berzélius) et ceux du chlore, de l'hydrogène, de l'azote, etc. (1 équivalent = 2 volumes gazeux, c'est-à-dire 2 atomes). C'est ainsi qu'il écrivait l'eau : ~~H~~O, et l'acide chlorhydrique : ~~HCl~~.

Au lieu de partager les oxydes de l'azote en deux groupes : Az^2O, Az^2O^3, Az^2O^5 et AzO^2, AzO^4, Berzélius écrivait uniformément : ~~N~~O, ~~N~~O^2, ~~N~~O^3, ~~N~~O^4, ~~N~~O^5 ; de façon à mettre en évidence la loi des proportions multiples, en même temps que les relations de volume découvertes par Gay-Lussac entre les éléments de ces divers composés.

La notation de Berzélius offrait ainsi l'avantage de manifester aux yeux, d'un seul coup, les relations de poids, les relations de volume et les proportions multiples. La notation atomique moderne jette la confusion dans l'expression de ces dernières (oxydes de l'azote), et elle ne se conforme rigoureusement ni aux relations des poids équivalents (deux classes de métaux), ni aux relations des volumes (mercure et cadmium gazeux).

Sur la notation atomique. Réponse à M. Berthelot; par M. Ad. Wurtz.

Je demande la permission de discuter devant l'Académie la valeur des arguments que M. Berthelot a opposés dans sa dernière communication à la notation et à la théorie atomiques (1). Il a essayé d'abord de réfuter les considérations que j'avais invoquées à l'appui de cette thèse, que les atomes des corps simples peuvent s'unir entre eux. Il qualifie cette thèse d'idée « mystique ». Si mystique qu'elle puisse lui paraître, elle est pourtant démontrée par les faits. L'ozone est-il, oui ou non, un composé d'oxygène avec l'oxygène, résultant, comme l'a démontré M. Soret, de la combinaison de 2 volumes d'oxygène avec 1 volume d'oxygène, contractés en 2 volumes d'ozone ? A l'interprétation que j'avais donnée de la décomposition réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'hydrure de cuivre, et

---

(1) Voir ce recueil, t. XXVI, p. 119.

des peroxydes par d'autres peroxydes, M. Berthelot oppose des considérations thermiques. Je ne nie pas la valeur de ces considérations. Je présenterai pourtant quelques observations à ce sujet. En premier lieu, ces considérations thermiques ne sont pas opposées à la thèse que je soutiens avec la plupart des chimistes. M. Berthelot dit que l'hydrure de cuivre est décomposé par l'acide chlorhydrique, parce qu'il a plus de chaleur que le cuivre. J'admets que cela soit prouvé; mais tout n'est pas dit, quand on a démontré que l'hydrure de cuivre est un composé endothermique; il faudrait encore expliquer pourquoi de tels composés, qui ont plus de chaleur que leurs éléments isolés, peuvent se former et exister. L'interprétation que nous donnons de ces faits paraît satisfaisante. Elle permet de faire intervenir dans les considérations thermiques relatives à la formation de composés, tels que l'eau oxygénée, l'ozone, le chlorure d'azote, etc., le travail résultant du dédoublement des molécules d'oxygène O^2, de chlore Cl^2, d'azote Az^2. Ce travail donne lieu à une absorption de chaleur. C'est un physicien et chimiste éminent, M. P. Favre, qui a signalé le premier les composés formés avec absorption de chaleur. Il a émis, de son côté, l'idée de molécules formées de plusieurs atomes. L'oxygène ordinaire, a-t-il dit, est O^2 et O représente l'oxygène naissant : ce dernier est plus actif, parce qu'il est pourvu d'une plus grande quantité de chaleur, de la chaleur absorbée par la « ségrégation » de la molécule. Les corps qui passent de l'état *naissant* à l'état *ordinaire* dégagent de la chaleur, et l'on peut expliquer cela en admettant « le groupement de plusieurs atomes élémentaires en une seule molécule ».

Je conclus donc en disant que les considérations thermiques, loin d'être opposées à la thèse que nous soutenons, lui sont au contraire favorables.

Passant à un autre ordre d'idées, M. Berthelot fait remarquer que les partisans de la théorie atomique citent sans cesse et de préférence des réactions exceptionnelles, et ne parlent presque jamais des réactions simples et directes comme celle-ci :

$$HCl + K = KCl + H.$$

Est il bien sûr que cette réaction se passe ainsi, et que le

potassium qui entre en réaction soit formé d'un atome isolé ? Nous exprimons cette réaction par l'équation

$$2HCl + K^2 = 2KCl + H^2,$$

semblable à celle-ci :

$$2HCl + Zn = ZnCl^2 + H^2.$$

La quantité de potassium qui correspond à Zn est K^2.

Zn représente ici 65,3 de zinc, c'est-à-dire 2 équivalents, et je répète qu'on a doublé l'équivalent du zinc comme celui d'un certain nombre d'autres métaux : premièrement, pour les faire concorder avec la loi de Dulong et Petit, et, secondement, pour satisfaire à la loi d'Avogadro.

M. Berthelot fait bon marché de la loi de Dulong et Petit, et voudrait, je crois, l'abolir : il n'y réussira pas. Nous savons bien que les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques ne sont pas rigoureusement égaux, et que, pour un même métal, la chaleur spécifique varie. Mais on connaît les causes de ces variations : elles sont dues à cette circonstance qu'il est impossible de prendre les métaux solides dans des conditions rigoureusement comparables, et que l'état physique d'un seul et même métal varie avec la température. Les variations dont il s'agit apportent donc à la loi de Dulong et Petit certaines perturbations, sans l'abolir, car n'est-ce pas un fait digne de remarque que, tandis que les chaleurs spécifiques varient comme 1 à 7, et les poids atomiques comme 1 à 30, les produits varient seulement comme 1 à 1,2 ?

Retenons donc la loi de Dulong et Petit comme un moyen de contrôle précieux pour la détermination des poids atomiques. Aussi bien, M. Regnault lui-même l'a-t-il adoptée et prise pour base de son système « des nombres proportionnels thermiques ». Ce sont nos poids atomiques actuels.

Mais si l'on double ainsi, avec M. Cannizzaro, les poids atomiques d'un certain nombre de métaux, est-ce uniquement pour satisfaire à la loi de Dulong et Petit ? En aucune façon. Dans un grand nombre de cas, la loi d'Avogadro confirme les données de l'autre. Je rappelle que les densités de vapeur des chlorures volatils, des composés organo-métalliques, du zinc-

éthyle par exemple, conduisent, pour les poids atomiques des éléments dont il s'agit, aux mêmes nombres que la loi de Dulong et Petit. Ainsi la densité du zinc-éthyle est telle que 2 volumes de cette vapeur renferment deux groupes éthyliques $(C^2H^5)^2$, et une quantité de zinc qui pèse 65,2 et non pas 32,6. Il en est ainsi dans beaucoup d'autres cas. J'ajoute que ce système de poids atomiques respecte la loi de l'isomorphisme et les analogies physiques et chimiques. Cela est certain. La grande découverte de Mitscherlich fait voir que les métaux alcalins forment un groupe à part, distinct de celui où se trouvent le zinc et d'autres métaux diatomiques ou divalents.

Ainsi la notation atomique est fondée, non sur telle ou telle considération choisie arbitrairement : elle repose sur un ensemble de données chimiques et physiques. Les données chimiques sont tirées des analyses, c'est-à-dire des renseignements que nous fournit la balance; les données physiques, de la loi de Dulong et Petit, de la loi des densités gazeuses, de la loi de l'isomorphisme. Quant à l'hypothèse atomique qui donne un corps et un nom à cette notation, qui oserait méconnaître l'influence qu'elle a exercée, qu'elle exerce toujours sur les progrès de la science? N'a-t-elle pas, entre autres avantages, celui de relier entre elles les lois physiques que je viens de rappeler, et qui, sans elles, demeureraient sans lien? Mais ce n'est pas de cette hypothèse qu'il s'agit en ce moment : il s'agit de la notation, ce qui est bien différent.

J'ai démontré que la notation en équivalents fourmille d'inconséquences. On n'a pas répondu à cette argumentation qui est le fond du débat. On objecte seulement que la notation atomique introduit une complication fâcheuse dans les équations de la chimie minérale. M. Berthelot reproduit cet argument de M. Deville. Je le renvoie à ma réponse à M. Deville et j'ajoute : Pourquoi donc les réactions de la chimie minérale seraient-elles toutes strictement équivalentes (et elles ne le sont pas), s'il est démontré et si vous admettez vous-même que les réactions de la chimie organique ne le sont pas? Aux hydrates minéraux que j'ai cités dans ma dernière communication je vais comparer des hydrates organiques :

$$\underbrace{C^2H^5OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2H^3O^2.H}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^3O^2C^2H^5}_{\text{Éther acétique.}} + H^2O,$$

$$\underbrace{C^2H^4(OH)^2}_{\text{Glycol.}} + 2C^2H^3O^2.H = \underbrace{(C^2H^3O^2)^2C^2H^4}_{\text{Glycol diacétique.}} + 2H^2O,$$

$$\underbrace{C^3H^5(OH)^3}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{3C^2H^3O^2.H} = \underbrace{(C^2H^3O^2)^3C^3H^5}_{\text{Triacétine.}} + 3H^2O.$$

Est-ce que l'alcool, le glycol, la glycérine représentent des molécules équivalentes entre elles, alors qu'ils prennent 1, 2, 3 molécules d'acide acétique pour former un éther saturé ? Est-ce que les réactions que je viens de citer sont équivalentes entre elles ? En aucune façon. Sans doute il serait plus simple d'écrire la seconde

$$\underbrace{CH^2(OH)}_{\text{Glycol.}} + C^2H^3O^2.H = \underbrace{(C^2H^3O^2)CH^2}_{\text{Glycol diacétique.}} + H^2O.$$

Elle serait alors strictement équivalente à la première. Personne ne songe à adopter cette notation, pas même M. Berthelot, qui a pourtant écrit quelquefois le gaz des marais CH^2 au lieu de C^2H^4. En un mot, en voulant jeter dans le même moule toutes les réactions de la chimie, l'éminent chimiste méconnaît la portée de ses propres travaux.

Et maintenant j'ajoute un mot en ce qui concerne le poids atomique de l'oxygène et du carbone, qui sont doubles des équivalents respectifs de ces corps simples.

La formule de l'eau H^2O, celle que nous ont enseignée nos maîtres, représente la composition volumétrique de l'eau. S'appuie-t-elle uniquement sur cette considération et n'est-elle pas justifiée d'autre part par des raisons d'ordre chimique ? Il en est ainsi. Faut-il répéter ici ce que Gerhardt a établi victorieusement il y a trente ans ? Si la formule $HO = 9$ était exacte, pourquoi aucune réaction de la chimie organique ne donnerait-elle naissance à la formation de HO ? Pourquoi dans un composé minéral ou organique ne pourrait-on jamais remplacer $H = 1$ par $O = 8$ ou $Cl = 35{,}5$ par $O = 8$? Dans toutes les réactions on observe l'élimination de H^2O^2, le remplacement de H^2 par $O^2 = 16$, le remplacement de Cl^2 par $O^2 = 16$. Pourquoi enfin aucun composé organique bien défini ne ren-

fermerait-il un nombre impair d'équivalents de carbone et d'oxygène? Les partisans de la notation en équivalents s'efforceront en vain de donner une réponse satisfaisante à ces questions. D'ailleurs M. Berthelot lui-même écrit H^2O^2, C^2O^2, $C^2O^4 = 4$ volumes. Pourquoi cette complication inutile? Le débat entre lui et moi pourrait se résoudre expérimentalement. Il me réduira au silence s'il parvient à découvrir un composé organique ou minéral bien défini formant 2 volumes de vapeur (ou 4 volumes en équivalents), et renfermant un nombre impair d'équivalents d'oxygène ou de carbone. Pour prendre un exemple, j'ai découvert le corps $PO^2Cl^3 = 4$ volumes; qu'il découvre le corps $POCl^4 = 4$ volumes, et je me rends.

Un mot en terminant sur le reproche que nous adresse M. Berthelot, de nous servir d'une langue mal faite et de confondre la notion de l'hypothèse, avec celle de loi. Je le remercie de cette leçon de philosophie, mais je ne crois pas en avoir besoin. Je sais parfaitement, quant à moi, que la notion des atomes est une hypothèse, une de celles que l'on peut faire sur la constitution de la matière, essentiellement liée à une autre hypothèse, celle de l'éther. M. Berthelot la croit mal fondée, par la raison qu'on n'a jamais vu ni atomes ni molécules. L'argument ne me paraît pas digne de lui. On ne voit pas non plus l'éther. Que si l'on voulait rejeter l'hypothèse de l'éther et de la matière discontinue, pour adopter l'hypothèse d'une matière continue remplissant tout l'espace, à des degrés de densité divers, je dirais encore: La notation chimique, qui est seule en question, est indépendante de ces hypothèses; car à la notion des atomes et des molécules il faudrait alors substituer celle de portions ou de tranches infiniment petites de la masse vibrante. Et tenez, au fond de votre notion d'équivalents se cache la même idée de petites particules et vous y croyez comme nous. L'essentiel est de choisir des nombres exacts pour représenter les poids relatifs de ces particules, quel que soit le nom qu'on leur donne. Nous disons qu'ils sont de deux ordres: isolés nous les nommons atomes; combinés, molécules. Est-ce là, je le demande, une notion mal définie? C'est donc à tort qu'on nous reproche d'élever à ce sujet des discussions scolastiques. Dans l'interprétation que nous donnons

des faits, nous nous efforçons de serrer de près et de coordonner les données expérimentales, bien convaincu que ces dernières sont la base inébranlable de la science, mais sans répudier absolument les hypothèses, car aucune science ne peut s'en passer, aucun savant ne s'en abstient dans le travail synthétique qui résume et coordonne les faits en les subordonnant à des principes généraux.

Recherches sur la loi d'Avogadro; par M. AD. WURTZ.

J'ai publié récemment quelques expériences qui démontrent, selon moi, ce fait que le chloral hydraté se dissocie au moment où il se réduit en vapeur, de telle sorte que sa molécule occupe 4 volumes, mélange de 2 volumes de chloral anhydre et de 2 volumes de vapeur d'eau. J'ai fait voir que dans ce mélange l'oxalate de potasse hydraté ne perd pas d'eau, si, à la température où l'on opère, la tension de dissociation de l'oxalate est égale ou inférieure à la tension de la vapeur d'eau dans la vapeur dissociée de l'hydrate de chloral. Les expériences ont été faites à la température de 79° et à la température de 100°. Les dernières seules ont été décrites et l'on s'est borné à une courte indication en ce qui concerne les autres.

A 79° la tension de dissociation de l'oxalate de potasse hydraté est très-faible, et la moindre trace d'humidité ou l'introduction d'une petite bulle d'air avec l'oxalate peut troubler les résultats. J'ai donc répété les expériences en opérant avec un sel pur, pulvérisé, privé d'eau hygroscopique et de l'eau interposée entre les cristaux. Pour le purger d'air avant de l'introduire dans le tube de Hofmann, où se trouvait la vapeur de chloral, j'ai poussé le petit cylindre de fil de platine qui renfermait le sel pulvérisé et auquel j'avais fixé un long fil métallique dans la chambre d'un large baromètre, puis je l'ai tiré sous le mercure de la cuve, et, coupant le fil, je l'ai fait passer, toujours sous le mercure, dans le tube de Hofmann. Dans ces conditions, la dépression due à l'introduction du sel n'a été que de 3 millimètres environ.

On a fait deux expériences en introduisant l'oxalate dans la vapeur de chloral chauffé à 79°.

Voici ces expériences :

	I.	II.
Chloral hydraté	0,0296	0,0254
Hauteur du mercure à 79° observée	0,632	0,657
» ». corrigée	0,625	0,649
Tension de la vapeur de chloral	0,1345	0,114
Hauteur après l'introduction de l'oxalate au bout de $\frac{1}{4}$ d'heure	0,626	0,652
» » 1 heure	0,626	0,6525
» » 1 $\frac{1}{4}$ d'heure	0,6255	0,6524
» » 2 heures	0,625	0,6524
» » 3 heures	0,625	0,652
» » 4 heures	0,625	0,652
» » 5 heures	0,6255	0,652
Baromètre au commencement de l'expérience	0,7595	0,763
» à la fin	0,761	0,762

La dépression a été, dans la première expérience, de 8 millimètres en cinq heures, y compris celle due au volume du cylindre de platine chargé de sel, et en tenant compte de la variation barométrique. Dans la seconde, elle a été de 4 millimètres. M. Troost avait indiqué 47 millimètres.

On a aussi répété les expériences à 100°, en prenant les précautions ci-dessus indiquées, et l'on a obtenu les résultats suivants :

	I.	II.
Chloral hydraté	0,1316	0,1337
Hauteur du mercure a 100°	0,400	0,406
» corrigée	0,393	0,399
Tension de la vapeur de chloral	0,3683	0,357
» » après l'introduction de l'oxalate	0,396	0,4025
» » au bout de 1 heure	0,396	0,402
» » » 2 heures	0,396	0,402
» » » 3 heures	»	0,4025
» » » 3 heures	»	0,403
» » » 4 heures	»	0,403
» » » 6 heures	»	0,404
Baromètre au commencement	0,7613	0,756
» à la fin	0,7614	0,7604

Dans la première expérience, la dépression a été de 4 millimètres, y compris celle occasionnée par le cylindre de platine.

Dans la seconde, la même dépression a été de $6^{mm},5$, en tenant compte de la variation barométrique. Le même oxalate ayant été chauffé à 100° dans le vide barométrique, on a observé en cinq heures une dépression de 153 millimètres. Ces expériences confirment en tout point celles que j'ai déjà publiées, et démontrent que la vapeur de chloral hydraté est entièrement dissociée. M. Troost avait cru démontrer la proposition contraire (1).

Action du brome sur l'acide pyrotartrique ordinaire
(2e mémoire); par M. Edme Bourgoin.

Le brome réagit vivement sur la plupart des matières organiques, quelquefois à la température ordinaire, le plus souvent à chaud et en vase clos. Lorsque l'on examine les résultats obtenus jusqu'ici dans cette direction, on est frappé de la diversité des produits signalés dans une même réaction, et des contradictions existant parfois entre deux auteurs qui se sont occupés du même sujet. Déjà, à propos de mes recherches dans la série succinique, j'avais remarqué que quelques-unes de ces divergences devaient être attribuées, en grande partie, à ce que l'on n'avait pas opéré à des températures suffisamment fixes; en d'autres termes, que la pureté du produit ou des produits de la réaction, ainsi que leur nature, dépendait non-seulement des rapports entre les matières réagissantes, mais aussi, et dans une large mesure, de la température. L'étude de l'action du brome sur l'acide pyrotartrique ordinaire va venir à l'appui de cette assertion.

D'après Lagermarck (2), lorsque l'on chauffe à 120° 10 p. d'acide pyrotartrique, avec 24 p. de brome et 10 p. d'eau, on obtient les produits suivants : du bromoforme, du bromoxaforme, de l'anhydride bromocitraconique, un produit huileux à odeur de goudron, un acide incolore qui n'a pas été isolé à l'état de pureté.

---

(1) Voir ce recueil, t. XXV, p. 489.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. VI, p. 299, 1870.

En reprenant cette expérience dans les conditions précitées, j'ai obtenu un résultat beaucoup plus simple : il ne se forme, en réalité, qu'un seul corps cristallisé, ayant la composition de l'anhydride bromocitraconique de M. Kékulé, et possédant des propriétés très-analogues.

M. Kékulé ne donne de son curieux dérivé bromé qu'une courte description, sans doute très-exacte, car chacun connaît l'habileté et la précision de ce savant. Ayant observé quelques différences entre son composé et celui qui dérive de l'acide pyrotartrique, je décrirai ce dernier sous le nom d'anhydride bromocitrapyrotartrique, mot qui rappelle à la fois l'origine de ce corps et sa composition.

Ceci posé, voici un résumé des nombreuses expériences que j'ai faites pour déterminer l'action du brome sur l'acide pyrotartrique dans les proportions de deux molécules du premier pour une du second.

J'ai chauffé en vase clos le mélange suivant :

Acide pyrotartrique.	10 grammes.
Brome.	8 centimètres cubes.
Eau.	10 — —

A la température de 100°, la réaction est extrêmement lente, car il ne faut pas moins de 190 heures de chauffe pour la terminer. Pendant tout ce temps, le bain d'huile a été rigoureusement maintenu à 100° au moyen d'un régulateur à gaz de Schlœsing.

A 115°, il faut 62 heures environ pour obtenir ce résultat; à 120°, 42 heures sont encore nécessaires, et non pas deux heures, comme on l'a dit. Enfin, à 133-134°, l'absorption du brome est terminée en 9 heures (1); mais, à cette température, l'acide bromhydrique qui se dégage à l'ouverture des tubes est accompagné d'une quantité notable d'acide carbonique, et la réaction, tout en marchant dans le même sens que précédemment, perd de sa netteté.

(1) Cette expérience démontre que Lagermarck a opéré à une température supérieure à 120° et même à 150°, car à cette dernière température, il ne se forme aucune matière charbonneuse, ce qui a lieu au contraire avec l'acide pyrotartrique normal.

Quoi qu'il en soit, lorsque l'opération est terminée, on trouve ordinairement, dans chaque tube, deux couches liquides qui se prennent chacune en cristaux par le refroidissement :

1° Une couche inférieure, dense, qui ne se forme, toutefois, que dans les derniers moments de chauffe, et dont on évite la formation en arrêtant à temps l'expérience;

2° Un liquide aqueux, incolore, qui se remplit brusquement de lamelles brillantes, nacrées, très-légères. Lorsque le refroidissement est très-lent, il se forme parfois des aiguilles cristallines qui impriment à la masse une structure fibreuse d'un bel effet. En égouttant ce dépôt, on recueille une eau mère ne donnant à l'évaporation, en dehors des lamelles cristallines, que de l'acide bromhydrique.

Chose curieuse, les deux composés précédents sont en réalité constitués par un seul et même corps répondant à la formule

$$C^{10}H^{3}BrO^{6}.$$

Seulement, le premier est imprégné d'une petite quantité d'un carbure bromé, en proportion d'autant plus faible toutefois que la température à laquelle on a effectué la réaction a été moins élevée (1). C'est ainsi qu'au voisinage de 100°, ce produit secondaire se réduit en une seule gouttelette qui est insoluble dans l'eau, et qu'il est facile de séparer, les cristaux étant au contraire très-solubles dans l'eau chaude.

On obtient alors ces cristaux à l'état de pureté, jouissant de toutes les propriétés de ceux qui dérivent du liquide aqueux. Voici cette analyse :

I. 0,1506, brûlés par le chromate de plomb, ont donné : acide carbonique 0,518; eau 0,083.

II. 0,3205, de la matière précédente fondue ont donné : acide carbonique 0,369; eau 0,054.

III. 0,425, par la méthode de Carius, ont fourni 0,406 de bromure d'argent.

IV. 0,155, de la matière précédente fondue, ont fourni 0,146 de bromure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent aux chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C^{10}. .	31,36	31,4	»	»	31,41

(1) Je me suis assuré que ce corps est du bromhydrate d'éthylène tribromé. Voir ce recueil, t. XXV, p. 494, 1877.

H^8. . .	2	1,87	»	»	1,57
Br. . .	»	»	40,6	40,9	41,89
O^6. . .	»	»	»	»	25,13

L'anhydride bromocitrapyrotartrique fond à 104-105°. J'ai vérifié ce point de fusion sur un grand nombre d'échantillons provenant d'opérations différentes, et j'ai toujours trouvé un chiffre compris entre 104 et 105° (1). Il présente le phénomène de la surfusion à un haut degré, car le bain d'huile dans lequel on le maintient fondu, peut être graduellement refroidi d'une quarantaine de degrés sans que la solidification ait lieu : il cristallise ensuite brusquement en reprenant son point de fusion primitif.

Sa densité à 23°, rapportée à celle de l'eau à 4°, est égale à 1,935.

Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans le chloroforme, même à chaud.

Il est très-peu soluble dans l'eau froide, ou mieux, il ne paraît susceptible de s'y dissoudre qu'à la manière des anhydrides, c'est-à-dire en se combinant avec les éléments de l'eau.

Lorsqu'on le chauffe dans un tube avec un peu d'eau sur la lampe à alcool, une partie se dissout et une autre fond en un liquide incolore, mais le tout entre en dissolution par l'agitation. La solution, quoique très-concentrée, puisqu'elle se prend parfois en masse du jour au lendemain, ne cristallise pas par l'addition de quelques cristaux du corps primitif. Est-elle étendue, on peut la concentrer à chaud, sans qu'il se dépose d'anhydride liquide au fond de la capsule.

Lorsque l'on sature cette solution aqueuse par de l'ammoniaque, et qu'on y ajoute ensuite peu à peu du nitrate d'argent, il se forme d'abord un précipité blanc qui disparaît par l'agitation, puis qui devient stable et très-abondant sous l'influence d'un excès de réactif. Ce précipité, qui se présente sous forme de fines aiguilles prismatiques, microscopiques, est très-peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Chauffé avec de l'eau, il prend rapidement une teinte brune.

(1) D'après M. Kékulé, l'anhydride bromocitraconique fond à 95°.

Le bromocitraconate d'argent, dans les mêmes conditions, présente, paraît-il, une stabilité plus grande. Cette différence entre les deux sels argentiques a été déjà signalée par Lagermarck, qui conclut cependant à l'identité de ces deux composés.

En résumé, l'anhydride bromocitrapyrotartrique, probablement isomérique avec l'anhydride bromocitraconique de M. Kékulé, est le seul corps cristallisé qui prenne naissance quand on fait réagir, en présence de l'eau, sur une molécule d'acide pyrotartrique, deux molécules de brome.

Dans aucun cas, je n'ai observé la formation du bromoforme, ni celle du bromoxaforme. J'ai assez multiplié mes expériences pour être tout à fait affirmatif sur ce point.

J'ajoute enfin qu'il ne se forme pas non plus trace d'acide bibromosuccinique, corps qui se produit si facilement, ainsi que nous l'avons démontré, M. Reboul et moi, aux dépens de l'acide pyrotartrique normal.

Quant au mécanisme qui donne naissance à l'anhydride bromocitrapyrotartrique, on peut admettre qu'il se forme d'abord un dérivé dibromé peu stable :

$$C^{10}H^8O^8 + 4Br = 2HBr + C^{10}H^6Br^2O^8;$$

puis que ce dernier perd une molécule d'acide bromhydrique, et ensuite, pour cristalliser, une molécule d'eau :

$$C^{10}H^6Br^2O^8 = HBr + H^2O^2 + C^{10}H^3BrO^6.$$

Des sulfocyanates de potassium et d'ammonium, en présence des acides oxygénés et de quelques oxydes métalliques; par MM. Schlagdenhauffen et Frédéric Wurtz.

En rapprochant l'acide sulfocyanique et la sulfocarbamide de l'acide cyanique et de son isomère, dans le but d'établir leur corrélation intime, on est porté naturellement à chercher les moyens de transformation réciproque de ces deux ordres de composés.

La substitution du soufre à l'oxygène dans les cyanates peut

être effectuée à l'aide du sulfure de carbone, car l'expérience confirme ce qu'indiquent les réactions suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^2Az \\ M \end{matrix}\right\} O^2 + CS^2 = \left\{\begin{matrix} C^2Az \\ M \end{matrix}\right\} S^2 + CO^2,$$

$$\text{ou bien : } \left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ M \end{matrix}\right\} Az + CS^2 = \left\{\begin{matrix} C^2S^2 \\ M \end{matrix}\right\} S^2 + CO^2.$$

M. Fleury (*Bull. de la Soc. chim.*, t. I, p. 155) a montré qu'il en était de même pour la carbamide, c'est-à-dire que ce corps était susceptible de se transformer en composé sulfuré correspondant d'après l'équation

$$\left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O^2 + CS^2 = \left\{\begin{matrix} C^2S^2 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} S^2 + CO^2$$

en chauffant l'urée et le sulfure de carbone avec de l'alcool, pendant 36 heures dans un tube fermé.

Mais, quaud il s'agit de désulfurer les sulfocyanates et de substituer l'oxygène au soufre intégralement dans toutes les molécules, on ne réussit pas aussi facilement ; toutes les expériences du moins que nous avons tentées pour opérer ces transformations ne nous ont fourni que des résultats négatifs. La non-réussite de nos opérations tient sans doute à l'emploi d'agents oxydants que nous ne pouvions faire agir qu'à l'aide de deux moyens, par voie de fusion ou par voie humide. Nous avons reconnu, au bout de peu de temps, que la première méthode était impraticable pour obtenir des résultats que la théorie semblait prévoir. En effet, le soufre peut être transporté sans difficulté sur des métaux tels que le mercure, le cuivre, le plomb et l'argent ; mais d'un autre côté, au lieu de se borner à cette substitution, qui semble annoncer une double décomposition, il se forme toujours de l'acide sulfurique, et par cela même du sulfate de potasse ; il suit de là que le cyanate de potasse ne peut pas prendre naissance. Si néanmoins, dans certaines circonstances bien rares et tout à fait exceptionnelles, il s'en forme une certaine quantité, le nouveau produit est loin de correspondre à la proportion de sulfocyanate mis en expérience.

Quant à la deuxième méthode, elle est plus défectueuse que la précédente puisque le cyanate, au moment de sa produc-

tion, — en admettant qu'il puisse prendre naissance dans ces circonstances, — doit nécessairement se décomposer sous l'influence de l'eau.

En présence de pareilles difficultés inhérentes à la matière que nous avions à traiter, nous avons dû abandonner ce genre d'essais et limiter nos recherches à l'influence qu'exercent certains agents oxydants, les acides et les oxydes, sur les dissolutions des sulfocyanates. Quoique cette question ait été, à plusieurs reprises déjà, l'objet d'études sérieuses de la part de divers chimistes, nous n'hésitons pas à la reprendre à nouveau. En faisant connaître ici les résultats de nos expériences, nous désirons rectifier certaines observations contradictoires et signaler divers faits nouveaux qui n'avaient pas encore fixé l'attention des expérimentateurs.

I. *Acide hypermanganique.*—M. Hadow (*Bull. Soc. chim.*, 1859, t. I, p. 37), en étudiant l'action de l'hypermanganate de potasse sur l'acide sulfocyanique, a constaté que les sulfocyanates en solution alcaline ou neutre étaient transformés en cyanates et en sulfates, tandis que les mêmes sels en solution acide fournissaient de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique. Péan de Saint-Gilles (*Ann. de phys. et de chim.*, mars et avril 1859) était déjà arrivé antérieurement à ces conclusions. Ce phénomène d'oxydation est accompagné dans le premier cas d'hydrate de peroxyde de manganèse qui disparaît quand on opère au sein d'une liqueur acide : c'est ce dernier résultat que nous n'avons pu vérifier en toute circonstance, car, au lieu d'obtenir une liqueur entièrement limpide, nous avons toujours remarqué la présence d'un dépôt jaune plus ou moins abondant. La production de ce composé, dont les auteurs précédemment cités ne font pas mention, a éveillé notre attention et nous a suggéré l'idée d'examiner les conditions dans lesquelles il prend naissance.

1° Quand on verse dès le début, dans la dissolution de sulfocyanate, une grande quantité d'acide chlorhydrique, l'addition d'hypermanganate à cette liqueur fournit un dépôt jaune renfermant du persulfocyanogène.

Un excès de réactif ne fait pas disparaître le précipité ; il suit

de là que l'hypermanganate n'oxyde pas tout le soufre des sulfocyanates dans ces conditions expérimentales.

2° Si, au lieu d'opérer à froid, on chauffe le mélange de sulfocyanate et d'acide chlorhydrique, le précipité jaune de persulfocyanogène, au lieu de diminuer, devient au contraire plus abondant.

3° Lorsqu'on n'acidifie que faiblement à froid la solution de sulfocyanate, on remarque que l'hypermanganate, après avoir produit son effet oxydant sur une fraction seulement de la liqueur, neutralise bientôt la petite quantité d'acide libre et fournit un dépôt noir d'hydrate de sesquioxyde de manganèse. Pour se placer ensuite dans les mêmes conditions qu'au début de l'expérience et pour oxyder le sulfocyanate en solution acide, il faut nécessairement renouveler l'addition de l'acide chlorhydrique. Dès lors l'hypermanganate agira comme dans le premier cas, c'est-à-dire oxydera tout le soufre pour le transformer en acide sulfurique. Mais si la nouvelle quantité d'acide chlorhydrique est trop forte, il se produit du chlore qui peut, suivant la concentration du sel mis en expérience, fournir un dépôt plus ou moins abondant de persulfocyanogène.

Ce n'est donc que dans des circonstances exceptionnelles que les auteurs précédemment cités ont pu observer la transformation de tout le soufre à l'état d'acide sulfurique.

II. *Acide chromique.*— Cet acide, ainsi que le bichromate de potasse ajoutés aux sulfocyanates de potassium ou d'ammonium, en solution alcaline ou neutre, semblent ne pas exercer d'influence sur ces sels, puisque les liqueurs conservent la couleur jaune du réactif. Mais quand, au lieu de faire cet essai à froid, on opère à chaud ou en présence d'acide chlorhydrique, la réaction change de nature. M. Besnou (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. XXII, p. 161) avait remarqué, dans ce dernier cas, il y a une vingtaine d'années déjà, la production d'une coloration bleue violacée entièrement analogue à celles que fournissent les composés de strychnine en présence de ce réactif.

Nicklès (*Journ de pharm. et de chim.*, 4ᵉ série), en opérant dans des liqueurs, peu acides sans doute, avait obtenu un liquide brunâtre soluble partiellement dans l'éther. Mais

ces chimistes, en négligeant de chercher la cause de ce changement de couleur, n'avaient pas étudié cette réaction d'une manière complète.

1° Les sulfocyanates de potassium et d'ammonium, traités par une solution moyennement concentrée d'acide chromique, n'altèrent pas la couleur du réactif. Soumis à la température du bain-marie, le mélange brunit et se colore en rouge vineux si la quantité d'acide chromique n'est pas considérable. Le nouveau produit coloré est entièrement soluble dans l'alcool et l'éther et constitue le chromo-sulfocyanate de potassium et d'ammonium. Ces deux sels se préparent généralement d'une autre manière (*Dict. de Würtz*, t. III, p. 93).

2° Les sulfocyanates de potassium ou d'ammonium en solution faiblement acide, altèrent immédiatement la couleur de l'acide chromique ou du bichromate. La liqueur prend, au bout de très-peu de temps, une teinte rouge vineuse. En soumettant le mélange à l'action du bain-marie, on obtient un résidu brunâtre auquel l'éther et l'alcool enlèvent un composé d'un beau rouge, constitué sans doute par l'acide chromosulfocyanate. Il se forme en même temps un dépôt jaune qui possède tous les caractères du persulfocyanogène.

3° Si les sulfocyanates sont mélangés d'une forte proportion d'acide chlorhydrique, l'acide chromique et le bichromate changent de couleur comme dans le cas précédent, mais au lieu de fournir du chromosulfocyanate rouge, ils donnent naissance à du chlorure de sesquioxyde de chrome vert, et, comme dans le cas précédent, à un résidu abondant de persulfocyanogène.

4° Le bichromate de potasse seul n'oxyde pas le sulfocyanate de potassium : on peut évaporer en effet le mélange des deux sels sans obtenir un changement de couleur. Le sulfocyanate d'ammonium fournit au contraire, dans les mêmes circonstances, un résidu rouge violacé, soluble dans l'éther et l'alcool, qui témoigne en faveur du sulfocyanate.

(*La fin au prochain numéro.*)

Composition du liquide céphalo-rachidien; par M. Yvon.

Ayant eu à ma disposition du liquide céphalo-rachidien dans un état de très-grande pureté, j'ai saisi avec empressement l'occasion d'en faire un examen aussi complet que possible (1).

J'ai retrouvé deux analyses antérieures assez détaillées; la première est due à Berzélius, et la seconde à Mulder.

M. Marcet a fait également des recherches analytiques sur le liquide extrait, tant du canal de la moelle épinière que des autres cavités du corps.

M. Méhu (*Chimie médicale*) ayant eu occasion d'examiner ce liquide à la suite d'une fracture du crâne, y trouva $10^{gr},98$ de résidu sec par kilogramme : dont $1^{gr},38$ d'albumine et $9^{gr},2$ de matières minérales. Ce liquide très-alcalin ne renfermait ni sucre ni urée. Hoppe-Seyler, dans son *Traité d'analyse chimique*, dit que tous ces liquides, à l'exception, peut-être, des sérosités de l'arachnoïde et des ventricules du cerveau, contiennent deux substances albuminoïdes distinctes. Tous les auteurs cités s'accordent pour reconnaître au liquide céphalo-rachidien une réaction *alcaline*, une très-faible teneur en matériaux solides dissous, 10 à 12 p. 100, dont la plus grande partie, 7 à 9 grammes, est constituée par des sels minéraux.

Le liquide que j'ai eu à examiner était d'une neutralité absolue, et cette réaction s'est maintenue pendant trois jours, malgré l'exposition à l'air et la température élevée (28 à 30°) de mon laboratoire. La couleur était jaune citrin et l'aspect très-légèrement louche; ce louche est causé par la présence de matières grasses, car en agitant ce liquide avec de l'éther, il devient transparent, tandis que le dissolvant se charge de la matière grasse et des traces de substance colorante jaune. La

(1) Je dois ce liquide à l'obligeance de M. le docteur Tarnier; il a été extrait de la façon suivante. Dans un cas de présentation du siége, la colonne vertébrale a été sectionnée, une sonde de gomme introduite dans le canal rachidien et posée jusque dans le crâne, on a pu recueillir ainsi 1,300 grammes de liquide.

densité, prise au moyen de la balance, a été trouvée égale à 1,010.

Ce liquide se coagulait facilement par l'action de la chaleur seule, contrairement à ce que M. Méhu avait observé. Cette différence tient à ce que le liquide céphalo-rachidien examiné par notre confrère était très-alcalin, et que moi, au contraire, j'avais un liquide neutre.

Je n'ai point trouvé de *fibrine*. L'addition d'acide acétique ne détermine aucun précipité dans la liqueur filtrée ; il n'y a donc pas de *mucine*.

Grâce à la quantité de liquide dont je disposais (1,300 grammes), j'ai pu rechercher s'il contenait plusieurs sortes d'albumine.

1° J'ai ajouté à un poids connu de ce liquide un grand excès de sulfate de magnésie, et j'ai obtenu un précipité peu abondant d'*hydropisine* que j'ai pu peser; la proportion par litre ne dépasse pas 0^{gr},180.

2° Une autre partie du liquide a été précipitée par l'alcool à 90; le précipité recueilli sur un filtre taré, et pesé après dessiccation à une température inférieure à 45°. Ce précipité a été ensuite traité par l'eau qui dissout toute la métalbumine : après dessiccation le nouveau poids du précipité a fait connaître la proportion d'*albumine* (serine), et celle de la *métalbumine* par différence. Comme contrôle, j'ai dosé l'albumine totale par coagulation à l'aide de la chaleur.

Je n'ai pas recherché la présence du *lactate de soude* signalé par Mulder et Berzélius ; je n'avais plus de liquide lorsque j'ai eu connaissance de leurs résultats. Ces chimistes n'indiquent point la quantité exacte qu'ils ont trouvée, ils donnent tout en bloc : *substance soluble dans l'alcool avec lactate de soude.*

J'ai pu constater la présence de l'urée et en faire le dosage; j'ai enfin trouvé des traces de fer.

J'ai fait l'examen microscopique du liquide avec la plus grande attention et je n'ai absolument rien trouvé que de nombreuses bactéries et des globules de matières grasses souvent réunis de façon à simuler un gros leucocyte, et enfin des plaques ressemblant aux cellules épithéliales de la vessie, mais sans noyau aucun. Ces plaques étaient parsemées de petits

points brillants comme dans le dégénérescence graisseuse.

Voici le résumé de cette analyse :

Matières organiques. . . .	4,26	Matières grasses.		0,366
		Urée.		0,275
		Sucre.		0,000
		Fibrine.		0,000
		Mucine.		0,000
		Hydropisine.	Total. 3,46	0,180
		Métalbumine.		0,320
		Albumine (serine). . . .		0,260
		Albumine, totale directement 3,56.		
		Matière colorante jaune.		traces.
		Pertes, substances non dosées.		0,059
Matières minérales. . . .	8,90	Acide sulfurique.		traces.
		Acide phosphorique.		0,563
		Chlore		4,301
		Chlorure de sodium, 7,098.		
		Chaux.		0,112
		Magnésie.		0,238
		Fer.		traces.
		Soude, potasse, sels non dosés, pertes.		3,688
Eau.	986,64			986,64
Total. . .	1,000,00			1,000,00

La composition de ce liquide nous suggère une remarque importante, faite du reste antérieurement, c'est qu'il offre à peu près la même composition que le sérum qui aurait été privé d'une partie de ces éléments par suite de son passage dans la cavité où il s'est accumulé pour constituer le liquide céphalo-rachidien; ainsi la quantité d'eau, de sel marin, d'urée est sensiblement la même, et le poids total de tous les sels, peu différent.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur un nouveau métal, le davyum; par M. Serge Kern.

A la fin du mois dernier, je suis parvenu à isoler un nouveau métal appartenant au groupe du platine; je l'ai nommé

davyum, en l'honneur de sir Humphry Davy, l'éminent chimiste anglais.

Le sable platinifère traité avait la composition suivante :

Platine	80,03
Iridium	9,15
Rhodium	0,61
Osmium	1,35
Palladium	1,20
Fer	6,45
Ruthénium	0,28
Cuivre	1,02
	100,09

Les minerais (600 grammes) étaient traités, pour la séparation des métaux, par la méthode analytique du professeur Bunsen. Les eaux mères reçues après la séparation du rhodium et de l'iridium étaient chauffées avec un excès de chlorure d'ammonium et de nitrate d'ammonium. Un précipité rouge foncé fut obtenu après calcination au rouge : il donna une masse grisâtre ressemblant à la mousse de platine. Cette mousse, fondue au chalumeau à gaz oxyhydrique, fournit un lingot métallique d'une couleur d'argent. Le lingot pesait $0^{gr},27$. La densité du davyum est 9,385 à 25° C.; le métal est dur, mais malléable au rouge.

Le davyum est facilement attaqué par l'eau régale et très-faiblement par l'acide sulfurique bouillant. La potasse caustique (KHO) produit un précipité jaune. L'hydrogène sulfuré, en passant à travers la dissolution acide de chlorure de davyum étendue, produit un précipité brun, qui prend après dessiccation une couleur noire. Le sulfocyanure potassique (KCyS), avec une dissolution de chlorure de davyum étendue, se colore en rouge. C'est une réaction identique à celle que donnent les sels de peroxyde de fer. Si les dissolutions de davyum et de KCyS sont concentrées, on obtient un précipité rouge.

Je pense que, dans la classification des éléments proposée par M. Mendeleeff, le davyum est l'élément hypothétique placé entre les métaux molybdène (Mo) et ruthénium (Ru). Dans ce cas, l'équivalent du davyum doit être 100.

J'espère être en mesure, dans quelques mois, de communi-

quer les résultats de mes nouveaux travaux sur les propriétés physiques et chimiques du davyum. Le nouveau métal paraît être un élément rare dans la nature : le sable platinifère ne contient pas plus de 0,045 de davyum.

De la recherche des acides libres du suc gastrique; par M. RICHET.

Ayant étudié précédemment les variations de l'acidité du suc gastrique de l'homme, je présente à l'Académie les résultats que m'a donnés une nouvelle méthode dont le principe est dû à M. Berthelot (*Ann. de ch. et de ph.*, 4e série, t. XXVI, p. 396; 1872).

Quand on agite une solution aqueuse d'un acide avec l'éther, l'éther et l'eau se partagent l'acide suivant un rapport constant, qui s'appelle le *coefficient de partage* et dont la valeur numérique caractérise chaque acide.

Pour les acides minéraux, ce coefficient est très-élevé, supérieur à 500, c'est-à-dire que l'éther ne les enlève pour ainsi dire pas à l'eau. Pour les acides organiques, il est bien plus faible; pour l'acide lactique (de fermentation), il est de 10,0 en moyenne, variant, selon la concentration, de 8,5 à 11,5, c'est-à-dire que 10 volumes d'éther en présence de 1 volume d'eau enlèveront à l'eau la moitié de l'acide lactique qu'elle contient.

S'il y a deux ou plusieurs acides dissous, on peut appeler *rapport de partage* le rapport qui s'établit entre l'acidité de l'eau et l'acidité de l'éther. Ce rapport permet d'évaluer les proportions relatives des acides minéraux et des acides organiques, pourvu que la nature qualitative de ces derniers soit connue.

A. — *Suc gastrique humain pur* (échantillons différents, mais recueillis par le même procédé).

	Rapport de partage.
1° Frais.	217,0
2° D'un jour.	133,0
3° D'un jour.	137,0
4° De deux jours.	99,5

5° De six jours.	60,8
6° De huit jours.	66,0
7° De trois mois.	16,9

B. — *Suc gastrique mélangé aux aliments.*

1° Liquide extrait de la caillette des veaux :
R = 28,6; 30,6; 30,5; 30,8; 29,8; moy. 30,0
2° Suc gastrique humain : moyenne de très-nombreuses expériences. 40,0

De ces chiffres il résulte que le suc gastrique pur et frais contient presque uniquement un acide minéral ou, plus exactement, un acide insoluble dans l'éther (1); s'il vieillit, il s'y forme des acides organiques, et, si l'on suppose ces acides constitués uniquement par de l'acide lactique, pour le suc gastrique pur et frais, il n'y a que 1 partie d'acide lactique pour 20 parties d'acide minéral, tandis que, pour le suc gastrique vieux, la proportion est de 2 parties d'acide lactique pour 1 partie d'acide minéral, l'acide lactique se produisant dans le liquide par une sorte de fermentation lente. Quand le suc gastrique est mélangé aux aliments, des acides organiques se formant pendant la digestion viennent s'ajouter à l'acide minéral libre, et l'on a 1 partie d'acide lactique pour 2 ou 3 parties d'acide minéral.

Pour déterminer la nature de ces acides organiques, la même méthode fournit un bon moyen de contrôle; on reprend par l'eau l'éther acide et l'on mesure le coefficient de partage qui répond à l'acide dissous dans l'éther. Toutefois je n'ai pas encore obtenu de résultats assez multipliés pour en donner ici la discussion, et je préfère réserver la question.

On peut démontrer par une voie plus directe que pendant la digestion il y a une fermentation acide, se produisant aux dépens des matières alimentaires, sans l'intervention immédiate des glandes stomacales. Ainsi, supposons l'acidité du suc gastrique égale à 100, au moment où on l'extrait de l'estomac,

(1) On peut admettre l'existence soit de l'acide chlorhydrique, soit de l'acide phosphorique, soit de certains acides organiques insolubles dans l'éther, formés par l'association d'un acide minéral avec un composé organique (analogue à l'acide phosphoglycérique). Nous espérons revenir plus tard sur ce point.

mélangé aux aliments. Soumis pendant plusieurs heures à une température de 40 à 46°, le liquide augmente d'acidité dans les proportions suivantes :

Suc gastrique avec œufs sans vin.	de 100 à 122,1
Suc gastrique avec viande sans vin.	de 100 à 151,6
Suc gastrique avec œufs sans vin.	de 100 à 170,4
Suc gastrique avec vin et aliments.	de 100 à 134,3
» »	de 100 à 114,0
» »	de 100 à 117,8

Par des temps chauds, cette fermentation s'opère sur le filtre et, à mesure que le suc gastrique filtre, son acidité augmente :

De 33,9 à 43,1
De 37,5 à 41,1
De 29,1 à 39,4, etc.

De même, quand on compare le suc gastrique frais, sortant de l'estomac, avec le suc gastrique dont on a prolongé l'action sur les aliments, on voit, par l'examen du rapport de partage, qu'il s'est formé des acides organiques dans ce dernier liquide ·

		Non chauffé.		Chauffé.	
1° *Suc gastrique avec œufs et vin. . .*	Suc gastrique. .	17,2	R = 86,0,	30,3	R = 60,0,
	Éther.	0,2		0,5	
2° *Suc gastrique avec œufs sans vin. .*	Suc gastrique. .	20,4	R = 50,1,	25,5	R = 31,7.
	Éther.	0,4		0,8	

Ainsi on voit que non-seulement la valeur acide du liquide a augmenté, mais encore qu'il s'y est formé des acides organiques, puisque le rapport de partage a diminué de 86 à 60 pour la première expérience, de 50,1 à 31,7 pour la seconde.

Conclusions. — 1° L'étude du suc gastrique, par l'agitation avec l'éther et le titrage des deux acidités, donne le rapport approché entre les acides organiques (lactique et analogues) et les acides insolubles dans l'éther (minéraux ou analogues).

2° Le suc gastrique pur ne contient presque que des acides minéraux ou analogues. Abandonné à lui-même, il fermente, et la proportion des acides organiques, analogues à l'acide lactique, augmente.

3° Les aliments mélangés au suc gastrique peuvent, par la digestion artificielle, en dehors de toute action vitale directe

et de la sécrétion stomacale, augmenter de 20,50, et même 70 p. 100, l'acidité des liquides contenus dans l'estomac.

4° Le suc gastrique, mélangé aux matières alimentaires, contient toujours des acides organiques analogues à l'acide lactique; mais l'acide minéral reste prédominant, tant qu'il n'y a pas putréfaction.

5° Le ferment, qui rend les matières alimentaires acides, semble être en partie retenu avec les matières solides non filtrables, et en partie passer avec les matières dissoutes.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France. Qu'il me soit permis de le remercier de ses conseils, sans lesquels je n'aurais pu aborder ce sujet.

Sur la recherche de l'acide salicylique; par M. H. Marty.

Dans la séance du 4 juin dernier, M. Robin a présenté à l'Académie des sciences, au nom de M. Robinet, une note sur la recherche de l'acide salicylique dans les vins et dans l'urine. Malheureusement le procédé qu'indique l'auteur repose sur une erreur de fait, et donnerait lieu certainement à de nombreux mécomptes.

M. Robinet dit, en effet, qu'il est très-important dans cette recherche de *tenir à ce que le liquide contienne toujours un excès d'acide sulfurique.*

Or tout le monde sait que la coloration qui se développe au contact des acides organiques et des persels de fer disparaît par l'addition d'un acide minéral. Comment, dès lors, pourrait-on mettre en évidence la présence de l'acide salicylique, au moyen du perchlorure de fer, dans un liquide qui renfermerait un excès d'acide sulfurique?

Je n'ai jamais pu, en effet, obtenir la réaction de l'acide salicylique, en opérant comme l'indique M. Robinet. La recherche de cet acide, soit dans les vins, soit dans l'urine, est au contraire des plus faciles et des plus sensibles, en suivant le procédé indiqué par M. Yvon. Il suffit d'agiter directement avec quelques centimètres cubes d'éther le liquide additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'éther s'empare de

l'acide salicylique et l'abandonne, par l'évaporation spontanée, au-dessus d'une solution faible de perchlorure de fer, en produisant un anneau fortement coloré en violet.

Sur la composition du coton-poudre; par MM. P. CHAMPION et H. PELLET.

Dans une note insérée aux *Comptes rendus*, M. Abel admet que le coton-poudre comprimé, préparé par ses procédés, présente la composition de la trinitrocellulose ($C^{12}H^7O^7 3AzO^5$), lorsqu'on a éliminé les matières étrangères qu'il renferme, tandis que nous avions cru pouvoir déduire de l'analyse élémentaire directe, que ce produit doit être considéré comme de la cellulose pentanitrée ($C^{24}H^{15}O^{15} 5AzO^5$).

Cette divergence dans l'interprétation des résultats analytiques proviendrait, d'après M. Abel, de ce que nous n'avons pas tenu compte : 1° de la présence de cellulose non attaquée par les acides; 2° de la formation d'un produit nitré inférieur (dinitrocellulose), qui prend naissance pendant la réaction des acides sur la cellulose. Or il résulte du calcul que la présence de la dinitrocellulose, dans les proportions indiquées par M. Abel, ne modifie pas sensiblement la composition du produit principal. Il restait donc à déterminer la proportion de cellulose libre.

D'après une analyse citée par M. Abel à l'appui de son opinion, un échantillon de coton-poudre comprimé contenait 5,5 p. 100 de cellulose libre.

Nous avons soumis à l'analyse un échantillon de coton-poudre comprimé, pris sur quinze slabs d'origine anglaise et provenant de différents envois. La matière, réduite en poudre fine et traitée successivement par l'acide sulfurique à 60° et par l'iode, a permis de distinguer au microscope, sous un faible grossissement, la présence de cellules gonflées et colorées en bleu. On ne peut donc mettre en doute qu'une certaine partie de la cellulose ait échappé à l'action des acides. On a ensuite traité 5 grammes de coton-poudre tamisé, par 100 centimètres cubes d'ammoniure de cuivre, et l'on a re-

nouvelé ce réactif jusqu'à dissolution presque complète du produit.

La solution saturée par l'acide chlorhydrique n'a pas fourni de précipité. Si l'on soumet au même traitement du coton-poudre additionné de 3 ou 4 p. 100 de cellulose, on voit apparaître distinctement les flocons de cellulose précipitée.

Dosage de la cellulose. — 5 grammes de coton-poudre sec et en poudre ont été additionnés de 100 centimètres cubes d'un mélange d'éther et d'alcool, puis de 900 centimètres cubes d'éther acétique. L'éther, décanté après un repos de quarante-huit heures, présentait un aspect légèrement laiteux. Pour faciliter la filtration, on a pris 200 centimètres cubes de la solution, et l'on a ajouté un égal volume d'éther acétique. Après filtration et lavage, l'augmentation du poids du filtre correspondait à 3 milligrammes. La matière insoluble, traitée à plusieurs reprises par l'éther acétique bouillant, a fourni un résidu représentant $2^{gr},2$ p. 100 du coton-poudre. Ce résidu renfermait encore une certaine proportion d'azote que nous avons calculée sous forme de pentanitrocellulose : soit 0,15 p. 100. La différence entre ce poids et le précédent représente donc la proportion de cellulose et de cendres. On a ensuite dosé la cellulose en épuisant la matière par l'ammoniure de cuivre : soit cellulose libre $1^{gr},04$.

Le nouveau résidu contenait de l'acide carbonique, de la chaux, de l'oxyde de fer et $0^{gr},36$ d'une substance sableuse.

En épuisant le coton-poudre comprimé par l'éther alcoolisé, nous avons obtenu 6 p. 100 d'un composé nitré correspondant à la dinitrocellulose indiquée par M. Abel.

D'après les essais précédents, l'échantillon de coton-poudre analysé par nous renfermait, déduction faite des cendres ($1^{gr},01$ p. 100) :

Cellulose libre.	1,00
Dinitrocellulose.	6,00
Produit nitré principal (par différence). . . .	93,00
	100,00

Si l'on admet que ce produit soit de la pentanitrocellulose et si l'on calcule les proportions des éléments constituants, cor-

respondant à cette hypothèse, on trouve les résultats suivants : carbone, 26,18 ; hydrogène, 2,81 ; azote, 12,78 ; oxygène, 58,23.

D'un autre côté, en épuisant le coton-poudre par l'éther alcoolisé et en le dissolvant ensuite dans l'éther acétique, on obtient une solution qui, précipitée par l'eau en excès, fournit un produit renfermant 12,68 p. 100 d'azote et correspondant à la formule de la cellulose pentanitrée.

La formation de la pentanitrocellulose avait déjà été indiquée, non par Pelouze, ainsi que nous l'avons dit, mais par M. Béchamp, et sa formule paraît avoir été adoptée par Pelouze et Frémy (*Chimie générale*, t. IV, p. 947 et 950).

Sur l'ammonimétrie ; par M. A. Houzeau.

Jusquà présent, la détermination de l'ammoniaque dans les engrais, les eaux et l'atmosphère ne s'est guère accomplie que par la méthode volumétrique indirecte due à la sagacité de M. Peligot. C'est grâce à cette méthode, on ne saurait trop le reconnaître, que l'agriculture est redevable des importants travaux de MM. Boussingault, Mangon, Thénard, etc., sur les eaux de pluie, d'irrigation et les fumiers, etc.

Mais cette méthode ne comporte avec elle aucun renseignement qualitatif préliminaire; on ne sait qu'il y a ou qu'il n'y a pas d'ammoniaque qu'après avoir effectué les opérations du dosage (vérification du titre de la solution alcaline et titration de la liqueur d'essai).

La méthode directe que je propose est encore plus simple, très-exacte, et n'exige que le concours d'une seule liqueur titrée à composition inaltérable; elle fait en outre connaître plus rapidement les résultats, car, par son caractère tout d'abord qualitatif, elle dispense de l'opération ultérieure de la titration quand la liqueur d'essai ne contient pas d'ammoniaque. Elle repose sur l'emploi du tournesol *rouge vineux stable* dont j'ai fait déjà un grand usage dans mes recherches sur

l'ozone atmosphérique (1). Ce tournesol bleuit par les alcalis, et passe au rouge franc au contact des acides. Sa sensibilité est très-grande.

L'expérience montre qu'il accuse directement et avec netteté l'ammoniaque libre en dissolution dans l'eau, quand celle-ci en renferme seulement $\frac{1}{2,000,000}$ et même $\frac{1}{4,000,000}$ de son poids.

Constatation de la présence de l'ammoniaque. — Lorsqu'on opère sur 1 décilitre d'eau dans laquelle, par les méthodes connues, on a condensé l'ammoniaque caustique, il suffit de colorer faiblement cette eau avec quelques gouttes de tournesol rouge vineux stable. Si le tournesol conserve sa couleur, c'est une preuve qu'il n'y a pas d'ammoniaque ou plutôt une proportion inférieure à $\frac{1}{2,000,000}$. Dès que l'alcali atteint ou dépasse cette proportion, le tournesol vire immédiatement au bleu.

Dosage de l'ammoniaque. — Une fois la présence de l'ammoniaque constatée, on détermine aisément sa proportion, en versant directement dans la liqueur d'essai même, déjà colorée par le tournesol, un acide titré faible, jusqu'à l'apparition du rouge vineux primitif.

L'acide que j'emploie pour le dosage de très-faibles quantités d'alcali est préparé de telle façon que 1 centimètre cube correspond à $0^{mg},1$ d'ammoniaque.

La simple lecture de la burette fait connaître, sans aucun calcul, la quantité de l'alcali cherché. Si, par exemple, on a employé 12 centimètres cubes d'acide, on aura dosé $\frac{12}{10}$ de milligramme, soit $1^{mg},2$ d'ammoniaque.

---

(1) Je rappelle qu'on prépare ce réactif en acidifiant par de l'acide sulfurique dilué la teinture de tournesol bleue assez concentrée, jusqu'à ce qu'elle passe au rouge vineux stable, c'est-à-dire que deux ou trois gouttes de cette teinture étendues sur une assiette de porcelaine tiède (30°), laissent, après dessiccation, une tache couleur lie de vin. On ajoute ensuite à la teinture un peu d'acide phénique pour la conserver.

M. Houzeau s'est assuré à l'aide de plusieurs essais du degré de sensibilité de la méthode qu'il propose.

Pour atteindre une grande précision, il est de toute nécessité de faire usage, surtout pour la préparation de l'acide titré, d'une eau entièrement exempte d'ammoniaque ou de tout autre principe alcalin. Or les eaux distillées des laboratoires sont généralement ammoniacales.

L'acide oxalique déshydraté peut servir à caractériser les alcools polyatomiques; fonction chimique de l'inosite; par M. Lorin (1). On a ajouté successivement de l'acide oxalique ordinaire à 43 grammes de *dulcite;* les acides formiques produits titraient 23, 37, 46, 48, 55,5, et l'acide carbonique qni se dégageait était absolument pur. On a eu ainsi 740 grammes d'acide à 51,6. Dans une autre expérience, 3^{k},780 d'acide oxalique ont fourni 2^{k},232 d'acide formique à 48,6, et contenant 1,085 d'acide formique vrai. La décomposition s'est faite à 85°. Avec la *mannite* la réaction s'est montrée toujours plus vive. En faisant agir directement l'acide oxalique déshydraté sur la dulcite, les titres des acides formiques s'élèvent à 37, 52, 66, 74, 83, 86, 91. Mais, comme avec la mannite, il est préférable, pour avoir une opération plus facile et plus régulière, de partir de la formine brute de la dulcite.

La *quercite* a donné des résultats analogues aux précédents, mais cependant moins faciles à obtenir.

Les autres substances sucrées, telles que le sucre et le glucose ordinaire, le sucre de lait, la sorbine, présentent, avec l'acide oxalique déshydraté, des phénomènes tout différents de ceux qu'ont présentés les alcools polyatomiques. C'est surtout une action destructive que l'acide oxalique déshydraté exerce sur ces corps. La masse se boursoufle, devient noire, avec le sucre de canne et la sorbine, moins colorée avec le glucose et le sucre de lait.

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIII, p. 440.

L'acide oxalique ordinaire, en réagissant sur l'*inosite*, donne au bain d'eau salée un dégagement constant d'acide carbonique et des acides formiques dosant de 2 à 53. Par l'addition faite ensuite de l'acide oxalique déshydraté, on a une série d'acides formiques dont la richesse ne dépasse pas 75, avec production d'acide carbonique mélangé d'oxyde de carbone, tandis que l'acide oxalique déshydraté, seul, servant en quelque sorte de témoin, n'a rien fourni. Les dosages d'acide formique ont été faits avec l'eau de baryte. L'auteur tire de ces faits la conclusion suivante : *l'inosite est un alcool polyatomique que l'on peut rapprocher de la quercite.*

En résumé, les expériences faites par M. Lorin avec l'acide oxalique fournissent une nouvelle caractéristique des alcools polyatomiques et de l'inosite.

Action de la lumière sur l'acide iodhydrique; par M. Lemoine. — L'auteur a constaté par l'expérience que l'*hydrogène et l'iode* ne se combinent pas sensiblement à froid sous l'influence de la lumière.

Il a reconnu aussi que l'acide *iodhydrique gazeux sec* se conserve sans aucune altération dans l'obscurité absolue, pourvu qu'il soit bien pur et sans mélange d'air. Dès que la lumière intervient, la décomposition a lieu et est rendue manifeste par l'iode solide mis en liberté; mais elle est assez lente, même en plein soleil. Dans l'espace de dix jours, la fraction de l'acide iodhydrique décomposé a été de 0,24, et de 0, 80 dans l'espace de trente-deux jours. On peut en conclure que la décomposition de cet acide sous l'influence du soleil est illimitée. La réaction semble être nulle dans le rouge ou le vert; elle s'accomplit dans le violet et le bleu. En quatre jours d'insolation, on a obtenu, dans un tube en verre blanc, 0,08 d'acide iodhydrique décomposé, zéro (dans un tube rouge), zéro (tube vert), 0,04 (tube bleu), 0,01 (tube violet).

La dissolution de l'acide iodhydrique dans l'eau ne se décompose pas au soleil. Un tube contenant ce liquide et exposé sept mois à la lumière, n'a donné aucun dégagement de gaz. En se

combinant à l'eau, l'acide iodhydrique acquiert donc une véritable stabilité au point de vue de l'action chimique de la lumière. Les dissolutions qui se conservent ainsi au soleil se décomposent facilement à froid, même dans l'obscurité, sous l'influence de l'oxygène de l'air.

En un mois d'insolation, on décompose à froid les 0,80 de l'acide iodhydrique gazeux : en le chauffant un mois à 265°, on n'en détruit que les 0,02; même à 440°, en quelques heures, 0,20 seulement. On est frappé de cette puissance extrême de la lumière pour démolir un édifice moléculaire que la chaleur ne détruit que lentement et partiellement.

Il importe de noter que la décomposition qui a lieu sous l'influence de la lumière n'est pas limitée par l'action inverse, puisque l'iode et l'hydrogène ne se combinent pas à froid. Au contraire, lorsqu'on chauffe de l'acide iodhydrique, il existe deux actions inverses qui, tendant l'une à détruire, l'autre à reformer le composé, produisent sa décomposition limitée ou dissociation. La décomposition à froid (iode solide) dégage une certaine quantité de chaleur; au contraire, la décomposition de 265 à 440° (iode gazeux) ne correspond qu'à un phénomène thermique très-faible.

Note sur un nouveau dérivé de l'indigotine; par M. Schutzenberger. — L'auteur a obtenu l'indigotine pure en agitant, au contact de l'air, une solution alcaline d'indigo blanc. L'indigotine a été chauffée en vases clos, à 180°, pendant quarante-huit heures, avec 2 fois son poids de baryte cristallisée, 1,5 fois son poids de poudre de zinc et 10 fois son poids d'eau. Il se forme d'abord une solution alcaline d'indigo blanc; mais, après deux jours de chauffe, le liquide cesse de fournir de l'indigotine bleue, par oxydation à l'air. On trouve alors au fond de l'autoclave une poudre insoluble en grande partie minérale, qui cède à l'alcool une substance organique et qui colore le dissolvant en jaune brun. La solution alcoolique, évaporée à sec, laisse un résidu amorphe résineux, de couleur foncée; ce résidu a été mélangé avec un excès de poudre de zinc, puis chauffé dans un petit creuset en porcelaine placé sur un bain de sable au-dessus d'un bec Bunsen.

Dans ces conditions, l'intérieur du creuset s'est tapissé de longues et belles aiguilles brillantes, jaune clair ressemblant à de l'anthraquinone sublimée; ces cristaux sont fusibles vers 245°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, auxquels ils communiquent une fluorescence bleuâtre. Ils donnent à l'analyse des nombres conduisant à la formule d'un *polymère de l'indol* x(C^8H^7Az).

Le nouveau corps forme avec les acides des combinaisons cristallisées et définies, de couleur jaune, généralement insolubles dans l'eau.

L'analyse du *picrate*, qui se précipite sous forme d'aiguilles jaunes, lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'acide picrique, et de la base conduit à la formule $C^{16}H^{14}Az^2, C^6H^3(AzO^2)^3O$. La base a donc pour formule $C^{16}H^{14}Az^2$. L'auteur lui donne le nom d'*indoline*, pour rappeler à la fois ses propriétés basiques et ses relations avec l'indol, dont il représente un polymère.

L'indoline se sublime tantôt en aiguilles, tantôt en feuillets semblables à l'anthracène; elle se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique concentré.

Le dépôt insoluble d'où l'on a retiré l'indoline contient, si l'on arrête l'opération à temps, un corps réduit que l'agitation à l'air précipite sous forme d'une poudre rouge soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool, d'où elle se sépare en grains cristallins d'un rouge foncé. Ce corps, purifié par cristallisation dans l'alcool, a donné à l'analyse des résultats qui correspondent à la formule $C^{16}H^{12}Az^2O$. Il se trouve ainsi placé entre l'indigotine $C^{16}H^{10}Az^2O^2$ et l'indoline $C^{16}H^{14}Az^2$.

Les nouveaux composés découverts par M. Schutzenberger dérivent évidemment de l'indigotine par substitution de H^2 et H^4 à O et O^2.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur l'Exposition des Quinquinas et la Section quinologique du Congrès international de botanique et d'horticulture d'Amsterdam; par M. Planchon.

(Suite) (1).

A la question importante de la culture des quinquinas se rattachent quelques sujets secondaires qui ont été également traités dans le Congrès d'Amsterdam. Tout d'abord, n'y a-t-il que les écorces soit de la tige, soit de la racine, qui puissent être utilisées en thérapeutique? Ne saurait-on retirer quelque bénéfice des feuilles, qui ont une saveur amère bien manifeste, des fleurs qui ont à la fois une amertume marquée et un parfum très-agréable?

A cet égard, la réponse des hommes compétents ne laisse aucun doute. Ni les feuilles ni les fleurs ne contiennent de principes suffisants pour en faire un médicament actif. M. Howard n'a trouvé dans ces organes que des traces insignifiantes d'alcaloïdes amorphes. M. de Vrij, de son côté, ayant fait l'analyse des feuilles du *Cinchona succirubra* Pav., récoltées à Paradenia, n'y a pas trouvé la moindre proportion de ces bases. Le seul corps un peu intéressant qu'il en ait extrait est l'acide quinovique, dans la proportion de 2 p. 100 environ. Encore ces feuilles paraissent-elles s'être trouvées dans des conditions de développement favorables ; car dans des échantillons provenant de Ceylan (Hattgalle), la proportion de cet acide est descendue à 1 p. 100 environ. Quant aux fleurs, elles peuvent tout au plus donner une tisane agréable.

C'est donc, en somme, à l'écorce de la racine et de la tige qu'il convient de s'adresser dans les quinquinas. Quelle est la distribution des alcaloïdes dans ces diverses parties. C'est ce que va nous apprendre un article intéressant de M. David Ho-

(1) *Journal de pharmacie et de chimie,* août 1877.

ward, qui a paru depuis l'époque du Congrès, dans le *Pharmaceutical Journal*, et dont les points principaux méritent d'être indiqués ici.

L'auteur a remarqué ce fait curieux, que dans l'écorce des racines la somme totale des alcaloïdes est généralement plus forte que dans les écorces de la tige et des branches. Il existe, en outre, une tendance très-manifeste au développement, dans l'écorce de la racine, des alcaloïdes dextrogyres, c'est-à-dire de la cinchonine et de la quinidine. Les alcaloïdes lévogyres, quinine et cinchonidine, n'obéissent, au contraire, dans leur distribution, à aucune règle semblable. Suivant les espèces, suivant les conditions d'habitat, c'est tantôt dans la racine, tantôt dans la tige qu'ils prédominent.

Ces conclusions sont établies sur un certain nombre de faits qui paraissent très-concordants, et sur l'examen d'espèces variées : *C. succirubra* Pav., *C. officinalis* L., *C. Calisaya Ledgeriana*, *C. Hasskarliana*, provenant les unes de Java, les autres des Indes anglaises. Voici quelques nombres, parmi ceux que donne M. D. Howard, qui permettront de se rendre compte de cette curieuse distribution des alcaloïdes dans les divers organes de la plante : branches, tige, racine, fibres radicales. Dans ces dernières, à cause de leur ténuité, on n'a pu faire le départ du bois et de l'écorce, et l'on a, par conséquent, dû traiter les deux ensemble. L'analyse a été faite sur des échantillons provenant d'un même pied de *C. succirubra*.

La somme totale des alcaloïdes est :

Pour les branches.	3,3
Pour le tronc.	5,5
Pour la racine.	7,6
Pour les fibres radicales.	2,0

Quant à la proportion relative des alcaloïdes dans ces divers organes, elle est représentée par les chiffres suivants. Sur 100 parties d'alcaloïdes, on trouve :

	Branches.	Tige.	Racine.	Fibres radicales.
Quinine.	23,5	20,2	11,5	13,0
Quinidine.	0,6	0,6	2,9	11,4
Cinchonidine.	25,3	23.6	19,9	11,7
Cinchonine.	19,4	32,8	47,3	46,7
Bases amorphes. . . .	31,2	22,8	18,4	17,2

Il y a donc, en réalité, deux ou trois fois plus de cinchonine dans l'écorce de la racine que dans celle de la tige : la quinidine y est également plus abondante dans le rapport de deux à trois.

Dans des échantillons de *Cinchona officinalis* L. de Dargeeling (Sikkim britannique), les différences ont été plus marquées encore. Dans les écorces de *C. Ledgeriana*, M. D. Howard a trouvé deux fois plus de quinidine, et trois fois plus de cinchonine pour la racine que pour la tige. Le *C. Hasskarliana* a donné des résultats semblables.

M. D. Howard établit à cet égard un parallèle entre les écorces de la racine et les écorces renouvelées (*renewed bark*), qu'on obtient par le moussage. Dans les deux cas, il y a, en effet, entre ces écorces et celles de la tige dans les conditions normales, une différence considérable dans la proportion des alcaloïdes. Seulement, tandis que, pour la racine, ce sont les alcaloïdes dextrogyres qui tendent à prédominer, dans les écorces renouvelées, ce sont les bases les plus riches en oxygène, la quinine et ses isomères. La cinchonine et la cinchonidine tendent au contraire à diminuer.

Enfin, dans ses notes intéressantes, M. D. Howard examine quelle peut être l'influence du climat et du sol sur la richesse des écorces. Il cherche, pour cela, quelle est la composition de divers produits récoltés dans des endroits différents et provenant tous du *Cinchona succirubra* Pav., cette espèce importante, qui a bien réussi dans toutes les stations des Indes où l'on a voulu l'établir, aussi bien à Java que dans l'Himalaya, à Dargeeling et dans les Neilgherries.

La quinine existe en très-faible quantité dans l'écorce naturelle de cette espèce; la cinchonidine y prédomine, la cinchonine y est aussi en proportions assez considérables, mais on peut observer des différences assez marquées dans les quantités relatives de ces deux dernières bases suivant les localités. A Java, c'est la cinchonidine qui se fait surtout remarquer; dans les Neilgherries, la cinchonine tend à augmenter, quoique la cinchonidine reste toujours la base dominante; dans l'Himalaya, cette tendance est encore plus accusée, l'une des bases diminuant, tandis que l'autre a considérablement augmenté. Il y a

là un fait curieux qui peut servir de point de départ à des observations intéressantes, dont la culture des quinquinas pourra peut-être profiter un jour.

Quelle est la distribution des alcaloïdes, non plus dans les organes de la plante, mais dans les diverses couches de l'écorce? Ce sujet intéressant a provoqué des recherches nombreuses, depuis le moment où M. Weddell, posant le premier la question, dans son *Histoire naturelle des quinquinas*, a cru, sur des données purement théoriques, pouvoir conclure que la quinine se trouve de préférence dans les éléments cellulaires de la zone libérienne, la cinchonine dans les couches plus extérieures. Des observations concordantes, faites successivement en Angleterre par M. Howard, en Allemagne par M. Flückiger et bien d'autres, en France par M. Carles, n'ont pas confirmé l'opinion du savant botaniste; et l'on s'accorde généralement à admettre que c'est dans les zones extérieures que l'on trouve le plus d'alcaloïdes et la plus forte proportion de quinine. Cependant, la question a été soulevée de nouveau dans la réunion cinchonologique d'Amsterdam, et M. Kerner a apporté le résultat d'expériences, qui tendraient à troubler quelque peu l'accord qui paraissait complétement établi. Il affirme avoir trouvé dans le périderme d'écorces épaisses de Calisaya une proportion relative de cinchonine plus forte que dans les autres zones, qui contiendraient au contraire plus de quinine. Il y a donc encore là un point à élucider avant de rejeter complétement l'opinion primitivement émise par M. Weddell, qui, il faut bien le dire, avait été également soutenue par M. Karsten, l'explorateur de la région des quinquinas de la Nouvelle-Grenade.

Les sujets principaux de pharmacologie pure complétement épuisés, la réunion d'Amsterdam a abordé une question thérapeutique d'une grande importance, mais sur laquelle nous ne croyons pas, à cause même de sa nature, devoir nous arrêter bien longtemps. Depuis plusieurs années déjà, les médecins anglais emploient dans les Indes, contre les fièvres paludéennes, le sulfate de cinchonidine, et les statistiques qui ont été publiées à cet égard établissent les excellents effets qu'ils en ont retirés. Ne conviendrait-il pas de suivre en Europe les

mêmes errements et de substituer, dans un grand nombre de cas, la cinchonidine à la quinine? Plusieurs raisons militeraient en faveur de cette idée : tout d'abord, l'efficacité très-réelle de l'alcaloïde, que M. Weddell, d'après des expériences personnelles, croit pouvoir mettre sur le même rang que la quinine elle-même ; puis le renchérissement très-considérable de cette dernière base et le prix bien moins élevé de la cinchonidine qui, dans les conditions actuelles, coûte cinq à six fois moins.

Les écorces que nous fournissent les Indes anglaises et particulièrement celles du *C. succirubra* Pav., qui existent en très-grand nombre dans ces cultures, sont surtout, nous l'avons déjà fait observer, riches en cinchonidine. On a donc des provisions considérables de cet alcaloïde, tandis qu'on a beaucoup de peine à se procurer les écorces de l'Amérique du Sud qui fournissent de la quinine. La source la plus importante de cet alcaloïde est actuellement le *Columbia mou*, produit par le *Cinchona lancifolia*. Or, la Nouvelle-Grenade, où croît exclusivement cette espèce, est en proie à une guerre civile, qui écarte les bras de l'exploitation de ces richesses naturelles. Les provisions d'écorce qui existent dans quelques points de l'Europe s'épuisent peu à peu, et les détenteurs de la marchandise sont maîtres du marché. Il est vrai que cette situation est exceptionnelle, qu'une fois la paix rétablie dans les États de la Colombie, l'exportation du quinquina reprendra son cours régulier ; que, d'autre part, des écorces arrivant des Indes anglaises et hollandaises et contenant de fortes proportions de quinine viennent en partie suppléer au manque des écorces de l'Amérique du Sud ; mais il faut cependant reconnaître que, pendant longtemps, la cinchonidine aura un prix moins élevé que la quinine. N'est-ce pas une raison pour que les médecins la prescrivent dans un grand nombre de cas?

M. Kerner, qui a fait une étude très-approfondie de l'action physiologique des alcaloïdes du quinquina, croit qu'il est bien difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, de résoudre la question posée au Congrès. Les recherches exclusivement thérapeutiques ne suffisent pas pour déterminer l'efficacité relative des divers alcaloïdes. Il faut tenir grand compte, plus que les médecins ne l'ont fait jusqu'ici, des circonstances dans les-

quelles le médicament est administré, des conditions d'absorption plus ou moins favorables, etc., etc. Tant qu'on n'aura pas pris ces précautions, on ne verra dans les observations que des résultats contradictoires. Il faut que les expériences sur l'action physiologique viennent éclairer ces observations pour qu'on puisse arriver à la solution du problème.

En attendant le résultat des recherches qui se poursuivent dans ce sens, les médecins assistant au Congrès assurent que leur expérience quotidienne leur a montré que la quinine reste l'alcaloïde vraiment efficace, celui auquel il faut toujours en revenir.

Une dernière question, soumise au Congrés, était relative à la nomenclature des alcaloïdes du quinquina. Il n'y a jamais eu de doute sur le caractère de la quinine et de la cinchonine, que les chimistes distinguent parfaitement et ont toujours désignées sous le même nom; mais il n'en est pas de même de la quinidine et de la cinchonidine. Le premier de ces termes a été appliqué successivement à des produits divers : tout d'abord, en 1833, par Henry et Delondre, à un état particulier d'hydratation de la quinine; puis, par Winkler, en 1847, à un alcaloïde retiré de l'écorce de Maracaïbo, et qui n'est pas autre chose que la cinchonidine de M. Pasteur; enfin, en 1853, par M. Pasteur à un isomère de la quinine. C'est pourquoi, sous prétexte de faire cesser cette confusion, M. Hesse a proposé de faire disparaître ce nom de la science, et d'appliquer à la quinidine de M. Pasteur le nom nouveau de *conquinine* ou *conchinine*.

Faut-il entrer dans cette voie et suivre ce procédé radical, au risque de compliquer encore la nomenclature de ces alcaloïdes? Ne vaut-il pas mieux s'en tenir aux noms qui existent déjà, en leur attribuant une signification précise? Dans ce cas, on ne saurait mieux faire que de prendre pour base le travail de M. Pasteur, en 1853, qui définit ainsi nettement les deux substances :

« L'une d'elles, dit-il, à laquelle je conserve le nom de *quinidine*, est hydratée, efflorescente, *isomère avec la quinine*, dévie à droite le plan de polarisation et possède, à l'égal de son isomère la quinine, le caractère de la coloration verte par addi-

tion successive de chlore et de l'ammoniaque. L'autre base, à laquelle je donne le nom de *cinchonidine*, est anhydre, *isomère de la cinchonine*, exerce à gauche son pouvoir rotatoire et ne possède pas le caractère précité de la coloration verte. »

Le Congrès a émis le vœu que tous les chimistes s'en tiennent dorénavant à ces définitions précises, qui ne peuvent laisser dans l'esprit aucune ambiguïté.

Note sur le Thapsia garganica ; par M. Thomas, pharmacien-major.

Lors de mon séjour à Batna, province de Constantine, j'ai trouvé dans une de mes excursions, à l'Est de cette ville, non loin de la route de Lambèse, un terrain couvert d'une quantité considérable de *Thapsia garganica* que les Arabes appellent *Bou-nefa*. Après avoir choisi quelques plantes vigoureuses, j'ai fait des incisions à la racine et à la tige. J'ai visité chaque jour les plantes incisées, et au bout de huit jours je n'ai pas remarqué le moindre écoulement de suc. Ces expériences ont été faites un peu avant la floraison de la plante au printemps de 1872.

Cette observation confirme ce qu'a dit M. Hérincq dans son étude sur le *Silphion* de la Cyrénaïque (1). Ce dernier donnait, par des incisions faites à la racine et à la tige, un suc gommo-résineux, tandis que le *Thapsia garganica* ne donnait absolument rien. A cette même époque et avant la floraison du *Thapsia*, j'ai récolté une certaine quantité de racines pour en extraire la résine. Comme je voulais opérer sur toute la racine, je l'ai fait sécher à la température ordinaire après l'avoir coupée dans le sens horizontal. La racine réduite en poudre convenable a été traitée par de l'alcool à 80° dans un appareil à déplacement.

Pendant cette opération et aussi pendant l'évaporation de

---

(1) Du *Silphium cyrenaïcum*, par M. Hérincq, *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV, p. 16.

l'alcool, il s'est dégagé une odeur aromatique particulière qui n'était pas désagréable, mais qui est devenue très-fatigante pour les yeux.

Le séjour dans le laboratoire où se faisait l'opération a produit sur mon aide et sur moi les mêmes phénomènes qu'a indiqués M. Yvon dans son *Étude comparative du Thapsia garganica et du Thapsia silphium* (1) c'est-à-dire chaleur pénible à la figure, aux ailes du nez, aux paupières et au cou, ensuite éruption miliaire et gonflement des paupières.

Nous avons ressenti en outre sur le revers de la main, près du poignet, la même sensation. Comme je viens de le dire, j'ai opéré sur le *Thapsia garganica*, qui n'a produit à M. Yvon aucun de ces effets. Ce chimiste a probablement opéré sur des racines récoltées depuis longtemps.

L'extrait alcoolique de la racine du *Thapsia garganica* est beaucoup plus actif que la résine. Une solution alcoolique de cet extrait faite dans les proportions d'une partie d'extrait pour quatre parties d'alcool à 65° commence à agir au bout de quelques minutes à l'endroit de la peau où elle a été appliquée en frictions.

On sait que les Arabes considèrent le *Bou-nefa* comme un puissant révulsif. Ils emploient en frictions la racine fraîche coupée horizontalement. L'action révulsive se manifeste bientôt après.

Caractères qui distinguent le bichlorure de méthylène du chloroforme (2). — Depuis les savantes recherches du docteur Richardson sur les anesthésiques, plusieurs chirurgiens préfèrent le bichlorure de méthylène au chloroforme. L'action est plus rapide, l'anesthésie dure plus longtemps, sans douleur à la tête, sans tintements dans les oreilles, et surtout beaucoup moins dangereuse que celle qui est produite par le chloroforme.

(1) Étude chimique comparative du *Thapsia garganica* et du *Thapsia silphium*, par M. Yvon, *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV, p. 588.

(2) *Archives médicales belges*, avril 1877.

Les caractères physiques de ces deux anesthésiques ayant une grande ressemblance, on substitue souvent le chloroforme au bichlorure de méthylène, dont le prix est élevé.

Ces deux composés se présentent sous la forme d'un liquide éthéré, plus dense que l'eau, d'une odeur pénétrante particulière, identique, d'une saveur douce et piquante. Le chloroforme C^2H^2Cl est moins volatil que le bichlorure de méthylène, $C^2H^2Cl^2$; le premier bout à 60°,8, le second à 40°. Le chlorure de méthyle chloré obtenu par M. Regnault bout à 32°,5. La densité du chloroforme égale 1,48 ou 47° à l'aréomètre de Baumé; celle du bichlorure de méthylène est de 1,36 ou 38°,5 à l'aréomètre de Baumé. La densité de la vapeur du chloroforme est plus élevée que celle du bichlorure de méthylène.

Le chloroforme brûle difficilement quand on place sur un bec de gaz ou un corps en ignition du coton imbibé de ce liquide, tandis que le bichlorure de méthylène brûle avec une flamme très-fuligineuse. Ce caractère permet de distinguer facilement ces deux composés l'un de l'autre.

Le mélange de chloroforme et d'alcool qu'on pourrait substituer au bichlorure de méthylène se reconnaîtrait facilement au moyen de l'eau qui sépare l'alcool du chloroforme.

Emploi de la créosote dans le traitement de la phthisie pulmonaire. — BOUCHARD et GIMBERT.

Vin créosoté :

	gr.
Créosote pure du goudron de bois.	13,50
Teinture de gentiane.	30
Alcool	250
Vin de Malaga, Q. S. pour un litre.	

On prend de deux à quatre cuillerées à bouche de ce mélange en vingt-quatre heures, *chaque cuillerée dans un verre d'eau.*

Solution huileuse :

Huile de foie de morue.	150 grammes.
Créosote pure du goudron de bois, de 1 à. .	2 —

Ces formules n'ont pas été invariables; mais dans tous nos

essais du début nous avons cherché à réaliser cette double indication : dissolution et dilution.

Si l'odeur du médicament n'est pas désagréable, sa saveur âcre provoque souvent, au début, la résistance des malades, qui cependant l'acceptent bientôt sans répugnance. La créosote administrée ainsi est bien tolérée; elle n'a été vomie que par un seul de nos phthisiques.

(*Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie.*)

Solution contre l'impétigo. — Biett.

Nitrate d'argent cristallisé.	2 grammes.
Eau distillée.	25 —

Faites dissoudre. On promène sur la surface malade la barbe d'une plume trempée dans la dissolution, et, aussitôt après, on asperge d'eau fraîche la partie touchée par la solution caustique.

Solution contre l'ozène. — Gambarini.

Chlorate de potasse.	10 grammes.
Eau distillée.	300 —

Faites dissoudre. On fait renifler cette solution trois ou quatre fois par jour. (*Union médicale.*)

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 1er AOUT 1877.

Présidence de M. Marais.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend :

Un numéro du Journal de pharmacie et de chimie ; un numéro du *Pharmaceutical journal;* deux numéros de la *Revista farmaceutica*, organe de la Société argentine ; un numéro du *Journal of materia medica* ; un exemplaire de la *Historia cri-*

tico-litteraria de la pharmacia, par les docteurs Quintin Charlone et Carlos Mallaina; un numéro des archives des pharmaciens *Zeitschrift des Deutschen Apotheker vereins*; deux numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen Oesterreich, Apotheker vereins*; un numéro de l'Union pharmaceutique; un numéro de l'Art ntaire ; un numéro du Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; un numéro du Journal la pharmacie de Lyon; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; un numéro du Bulletin de la Société royale de pharmacie de Bruxelles.

A propos du procès-verbal, M. Fr. Wurtz fait passer sous les yeux de la Société de très-beaux cristaux de santonate de soude. Il dépose sur le bureau quelques exemplaires du mémoire sur l'émétine qu'il a fait en commun avec M. Lefort.

La correspondance écrite comprend : une lettre de M. Balland, qui remercie la Société de l'avoir nommé membre correspondant;

Une lettre de M. Ducom, qui demande, pour cause de santé, à être nommé membre honoraire de la Société de pharmacie.

M. Ducom est inscrit parmi les membres honoraires de la Société.

M. Poggiale présente un travail de M. Thomas, pharmacien-major.

MM. Marty et Poggiale appuient la candidature de M. Dubois, pharmacien-major à Bougie, au titre de membre correspondant.

M. Poggiale rend compte des travaux présentés à l'Académie des sciences. Il appelle particulièrement l'attention de la Société sur un procédé de titrage des sulfates alcalins par M. Jean; les recherches de M. Houzeau relatives à la disparition et au dosage de l'ammoniaque dans les eaux; l'analyse d'un vin antique par M. Berthelot; un procédé pour évaluer l'alcool dans les liquides, par M. Fleury; enfin, sur la discussion soulevée à l'Académie des sciences sur la théorie atomique, les équivalents chimiques, la loi de Gay-Lussac, etc.

A propos de la communication de M. Houzeau, sur le dosage direct de l'ammoniaque dans les eaux, au moyen d'une teinture de tournesol très-sensible, M. Dubail rappelle à la Société les expériences contenues dans sa thèse inaugurale, soutenue

en 1832 à l'École supérieure de pharmacie, et dans laquelle, au moyen d'une teinture de tournesol très-sensible, il avait classé les sels neutres en trois classes : sels n'agissant pas sur les réactifs colorés, sels à réaction alcaline et sels à réaction acide.

M. Desnoix présente une douille de cartouche faite avec un produit appelé *cellulose liquide*, et qui présente l'avantage d'être beaucoup moins pesante que les douilles métalliques. Il rappelle que des bouteilles peuvent être capsulées par le même procédé.

La Société se forme ensuite en comité secret pour entendre le rapport de M. Blondeau, sur la proposition de M. Méhu, ayant pour objet de modifier la composition de la commission du prix des thèses. Après une discussion approfondie, la Société décide que la commission du prix des thèses sera composée de sept membres auxquels s'adjoindront les membres du bureau avec voix délibérative.

La séance est levée à quatre heures un quart.

REVUE MÉDICALE.

Étude sur la maladie charbonneuse ; par MM. Pasteur et Joubert.

Existe-t-il une maladie ayant les caractères de celle du *sang de rate* ou du *charbon* qui soit causée par le développement dans le sang des animaux des petits corps filiformes ou bactéridies que M. Davaine a découverts le premier en 1850? Cette maladie doit-elle être attribuée en tout ou en partie à une subtance de la nature des virus? En un mot, est-il possible d'écarter, touchant la maladie charbonneuse, les doutes et les contradictions au sujet du rôle des organismes microscopiques? Tel est l'objet de cette première communication.

On comprend aisément la difficulté du sujet. Voici une goutte de sang charbonneux; elle contient des globules rouges plus ou moins agglutinés coulant comme une gelée un peu

(1) De *palus*, marais.

fluide, des globules blancs en nombre plus grand que dans le même sang normal et des filaments qui nagent dans le sérum limpide.

On introduit la goutte sous la peau d'un cochon d'Inde, d'un lapin, d'un mouton, d'une vache, d'un cheval, et l'animal meurt en vingt-quatre ou quarante-huit heures, dans trois ou quatre jours au plus, et tout son sang offre les caractères physiques et virulents de la première goutte inoculée. Est-ce la bactéridie qui a agi, ou les autres éléments solides ou liquides qui l'accompagnent et qui se reproduisent comme elle dans l'économie? M. Paul Bert dit :

Je puis faire périr la bactéridie dans la goutte de sang par l'oxygène comprimé, inoculer ce qui reste et reproduire la maladie et la mort sans que la bactéridie se montre. Donc les bactéridies ne sont ni la cause ni l'effet nécessaire de la maladie charbonneuse. Celle-ci est due à un virus (Société de biologie, séance du 13 janvier 1877).

Le sang d'un animal exposé à l'air pur, c'est-à-dire privé de toute particule solide, vivante, ne se putréfie pas aux plus hautes températures de l'atmosphère, et ne donne naissance à aucun organisme quelconque. Dès lors, une première question se présente à l'esprit : abstraction faite de la bactéridie, le sang des animaux charbonneux a-t-il encore cette pureté extraordinaire des liquides de l'économie? En d'autres termes, la bactéridie est-elle le seul organisme qui existe dans le sang du charbon proprement dit? L'expérience répond affirmativement. Si le sang est extrait du corps de l'animal charbonneux par des procédés semblables à ceux que j'ai employés jadis pour constater que le sang de l'économie est pur, on constate que ce sang charbonneux est imputrescible et que la bactéridie seule peut continuer de s'y développer. En conséquence, il devient facile d'avoir la bactéridie à l'état de pureté, de la cultiver dans ces conditions, hors du corps de l'animal, dans des liquides quelconques, à la seule condition que ceux-ci soient appropriés à sa nutrition, et de la conserver indéfiniment, toujours pure, dans des cultures successives et variées, comme on cultive par les moisissures les vibrions et, en général, les divers ferments organisés.

A l'origine de nos observations actuelles, et une seule fois, nous avons fait venir de Chartres, par l'intermédiaire obligeant d'un habile vétérinaire de cette ville, M. Boutet, un peu de sang charbonneux. Depuis lors, la bactéridie, sans cesse cultivée, a passé maintes et maintes fois de nos vases de verre dans d'autres vases pareils ou dans le corps d'animaux qu'elle a infectés, sans que sa pureté ait été un seul jour compromise. Si cela était nécessaire, nous pourrions préparer des kilogrammes de la bactéridie charbonneuse en quelques heures en nous servant des liquides artificiels et morts, si l'on peut ainsi parler.

Tous les liquides nourriciers des êtres inférieurs peuvent être utilisés, même, à la rigueur, les liquides artificiels et minéraux. Mais un de ceux qui conviennent le mieux pour cet objet, à cause de la facilité avec laquelle on peut se le procurer rapidement et pur, en quantité quelconque, est l'urine rendue neutre ou peu alcaline.

Ces faits et les méthodes qu'ils suggèrent vont nous servir à résoudre les questions que nous nous sommes posées, à savoir s'il faut attribuer les effets du charbon à la bactéridie ou à un virus. Dans la solution minérale et artificielle que j'ai employée autrefois pour la culture des ferments, composée de cendres de levûre, de tartrate d'ammoniaque et de sucre, semons, dans des conditions de pureté irréprochable, une infiniment petite quantité de sang charbonneux : dans ce premier milieu prélevons une goutte pour semence nouvelle dans l'urine, de celle-ci passons à une urine nouvelle, et ainsi de suite pendant des mois entiers, puis inoculons les bactéridies des dernières cultures. Ces bactéridies ont exercé leurs ravages avec toute l'efficacité du sang charbonneux lui-même : l'expérience ne nous a laissé aucune incertitude à cet égard. On ne saurait donc douter que la virulence du sang charbonneux n'appartient en aucune manière ni aux globules rouges poisseux, ni aux globules blancs, puisque nos cultures, par leurs répétitions successives indéfinies, ont dû éteindre absolument dans les dernières cultures la présence des globules rouges et blancs déposés en quantité si faible dans la première culture.

Ce qui précède laisse entières les hypothèses d'une substance

diastasique soluble ou d'un virus à granulations microscopiques. Un ferment diastasique soluble pourrait être un produit de la bactéridie, se régénérer, par conséquent, en même temps que celle-ci, et se trouver dès lors dans la dernière comme dans la première culture. A l'égard de la présence d'un virus, et tant la nature de ces derniers est encore obscure et mystérieuse, on peut, à la rigueur, faire une hypothèse analogue. La bactéridie pourrait le produire, ou ce virus lui-même, après avoir eu sa première origine dans le sang charbonneux, pourrait se reproduire à la façon d'un organisme.

Les expériences suivantes écartent complétement la première hypothèse, celle d'un ferment soluble. Qu'on vienne à filtrer les liquides des cultures chargées de bactéridies ou le sang charbonneux lui-même, pris sur l'animal charbonneux qui vient de mourir, et qu'on inocule simultanément les liquides non filtrés et ces mêmes liquides filtrés, on constate que l'inoculation d'une goutte du liquide charbonneux avant la filtration amène rapidement la mort, tandis que l'inoculation de 10, 20, 30, 40 et 80 gouttes du liquide filtré est absolument sans effet. Sans aucun doute, si cette expérience si simple et si probante n'a jamais été faite, c'est que la filtration dont je parle est une opération des plus délicates et des plus difficiles. Les moyens ordinaires sont tout à fait inefficaces; il s'agit de filtrer, en effet, des liquides tenant en suspension des filaments et des germes dont les plus petits n'ont pas plus d'un millième de millimètre de diamètre. Après bien des essais infructueux, nous y sommes arrivés avec une perfection qui ne laisse rien à désirer.

Ces expériences de filtration éloignent complétement l'idée que le sang charbonneux ou la bactéridie puissent porter avec eux une substance virulente soluble, mais il reste encore l'hypothèse, bien invraisemblable, il est vrai, que, dans les cultures, un virus a pu se reproduire en même temps que la bactéridie, virus chargé de corpuscules microscopiques, lesquels seraient arrêtés par les matières filtrantes, en même temps que les globules du sang et les bactéridies. On se rappelle que M. Chauveau a annoncé que les virus n'agissent que par des particules solides qu'ils tiennent en suspension. Ce nouveau

doute ne peut tenir devant l'observation attentive des cultures dans l'urine neutre ou légèrement alcaline. Ce liquide peut être obtenu dans un état de limpidité extraordinaire. Or voici comment se présente le développement des bactéridies dans ce liquide, après qu'il a été ensemencé. Du jour au lendemain, plus rapidement même, on voit la bactéridie se multiplier en filaments tout enchevêtrés, cotonneux, sans que le liquide, dans les intervalles des filaments, soit le moins du monde obscurci, et sans que le microscope puisse faire découvrir dans ce liquide le moindre corpuscule organisé ou amorphe, si ce n'est les longs fils de la bactéridie.

En résumé, la bactéridie peut se multiplier dans les liquides artificiels, indéfiniment, sans perdre son action sur l'économie, et il est impossible d'admettre que, dans ces conditions, elle soit accompagnée d'une substance soluble ou d'un virus, partageant avec elle la cause des effets du *sang de rate* ou de la maladie charbonneuse proprement dite.

Nous espérons donner bientôt la véritable interprétation des expériences de M. Paul Bert.

Bien des questions sont encore à résoudre concernant la maladie charbonneuse, sans compter celles qui se rapportent aux moyens préventifs ou curatifs du mal et à l'*habitat* d'origine de la bactéridie. Nous avons la confiance que les méthodes dont nous faisons usage nous permettront de les résoudre.

Recherche médico-légale des spermatozoïdes; par M. le docteur Maurice LONGUET (1).

Tous les experts auxquels incombe la mission d'éclairer la justice, connaissent l'extrême difficulté de découvrir, dans des circonstances particulières, les éléments caractéristiques du sperme, surtout quand la tache étant ancienne et bien desséchée, le linge sur laquelle elle est répandue a été violemment froissé.

M. le docteur Longuet a présenté récemment à la Société de médecine légale, sur ce sujet, un excellent travail, qui mérite toute l'attention des micrographes et des chimistes.

(1) *Bulletin de la Société de médecine légale*. t IV, p. 396. Paris, 1877.

Le procédé le plus connu jusqu'à présent consiste, comme tout le monde sait, à faire gonfler une petite bande de l'étoffe tachée par ce qu'on suppose être du sperme, par imbibition capillaire dans de l'eau distillée ou dans de l'eau légèrement salée. Quand le tissu est bien humide, on le porte sur une plaque de verre, et à l'aide d'aiguilles, on le dissocie brin par brin avec beaucoup de ménagement pour ne pas trop briser les spermatozoïdes, s'ils existent; puis, un ou plusieurs brins étant isolés, on les dissocie eux-mêmes de façon à séparer toutes les fibrilles végétales dont l'ensemble constitue le brin de fil. On teinte ces fibrilles dissociées avec une solution faiblement iodée qui colorera les éléments, permettra de les mieux voir, et en même temps pourra déceler certaines substances étrangères, entre autres l'amidon. Enfin on examine au microscope.

M. Longuet, qui a soumis ce procédé à un examen très-attentif, fait remarquer que l'opérateur crée, pour ainsi dire, des spermatozoïdes artificiels que l'on peut confondre avec des spermatozoïdes vrais, parce que certaines fibrilles végétales, et en particulier celles du chanvre, contiennent dans leur intérieur des granulations ovoïdes, légèrement aplaties selon leur plus grand diamètre par pression réciproque, très-refringentes, absolument semblables en un mot à ce qu'on appelle « la tête des spermatozoïdes » dont elles possèdent souvent les dimensions, l'aspect et même la forme. Ces granulations deviennent libres dès que les fibrilles sont brisées et se dispersent dans le liquide au milieu duquel nagent les débris de l'étoffe.

M. Longuet mettant à profit la propriété que possèdent certaines matières minérales ou organiques de colorer d'une manière élective les différentes parties de l'organisme, a fait un grand nombre d'expériences, et il a trouvé que le carmin ammoniacal, tel qu'on l'utilise en histologie, avait une action spéciale sur les spermatozoïdes. Voici alors ce qu'on observe.

Si dans une goutte de carmin ammoniacal on plonge un peu de sperme *frais*, les spermatozoïdes ne se colorent presque pas, tandis que les cellules épithéliales (qui proviennent des différents organes du système génital, canaux testiculaires, canal déférent, vésicules séminales, urèthre, etc.), se colorent très-nettement en rouge vif.

Si l'on traite par le même agent le sperme non encore desséché, mais déjà un peu ancien (cinq à huit jours), les spermatozoïdes commencent à se colorer déjà plus fortement.

Si enfin on met le réactif en contact avec des spermatozoïdes *desséchés*, ceux-ci se teignent avec une grande intensité; mais, chose remarquable, une seule partie de l'élément est colorée, la tête, tandis que la queue ne l'est pas du tout.

Quand l'expérience est faite avec des morceaux de linge tachés de sperme, il se produit des phénomènes identiques : tache fraîche, les spermatozoïdes sont à peine colorés; tache de cinq à huit jours, les spermatozoïdes se colorent suffisamment; tache ancienne et parfaitement desséchée, la tête des spermatozoïdes se colore énergiquement, surtout après macération de 48 heures ou plus dans la solution carminée. Dans ce troisième cas, la propriété que possèdent les spermatozoïdes de se colorer en *détail* et non pas complétement, est très-importante à connaître, parce que dit M. Longuet, elle peut suffire seule à les faire distinguer immédiatement, dans le milieu où ils sont plongés, des éléments étrangers qui leur ressemblent de près ou de loin.

Voici du reste comment M. Longuet conseille de procéder :

1° Prendre un petit carré de l'étoffe qu'on suppose être tachée de sperme, le plus près possible du centre de la tache;

2° Plonger ce carré d'étoffe dans une petite quantité d'eau distillée colorée par quelques gouttes (5 à 6 pour 5 grammes d'eau) d'une solution ammoniacale de carmin;

3° Laisser macérer pendant 36 à 48 heures, et même plus, car il n'en résulte aucun inconvénient ;

4° Dissocier l'étoffe avec de grands ménagements, en l'effilant brin à brin;

5° Dissocier chacun de ces brins à leur tour et séparément;

6° Examiner séparément aussi, au microscope avec un grossissement de 500 diamètres, chaque brindille dissociée dans une goutte de glycérine ordinaire.

Dans une préparation faite selon ces règles, on verra autour des fibrilles végétales non colorées et parfaitement réfringentes, des grappes de spermatozoïdes, la plupart complets, dont la tête sera colorée en rouge vif, tandis que la queue ne

sera pas teintée. Si à côté d'eux, il existe d'autres éléments figurés du sperme, globules blancs, cellules épithéliales, etc., ils apparaîtront tous plus ou moins colorés, avec leurs caractères histologiques particuliers. J. L.

BIBLIOGRAPHIE.

Nouveaux éléments d'Histoire naturelle médicale (2e édition); par M. Cauvet, pharmacien principal de l'armée,

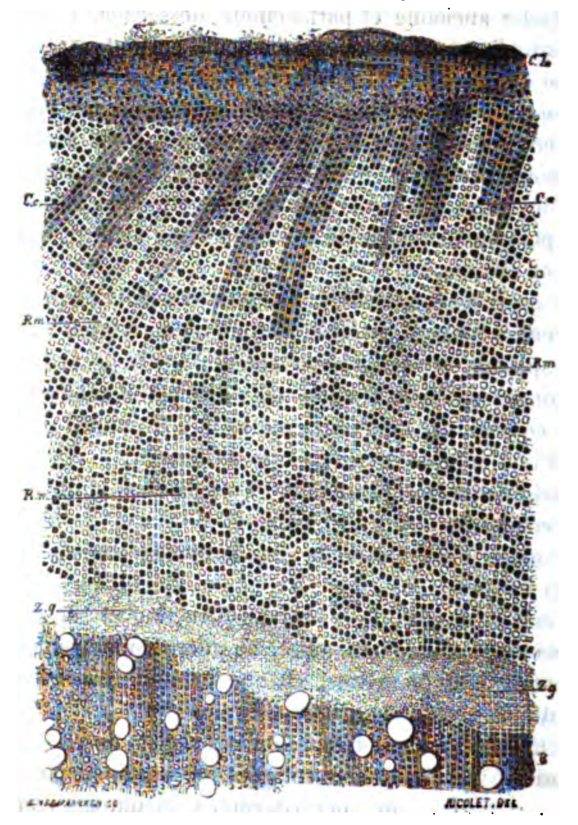


Fig. 1.

professeur de matière médicale à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon, chez J. B. Baillière et fils.

M. le Dr Cauvet vient de publier la 2e édition de ses *Nouveaux éléments d'Histoire naturelle médicale.*

L'auteur a revu, corrigé et considérablement augmenté cette édition nouvelle, mais il est resté fidèle au plan qui avait fait le succès de la première. Toutefois, il a réuni dans le même

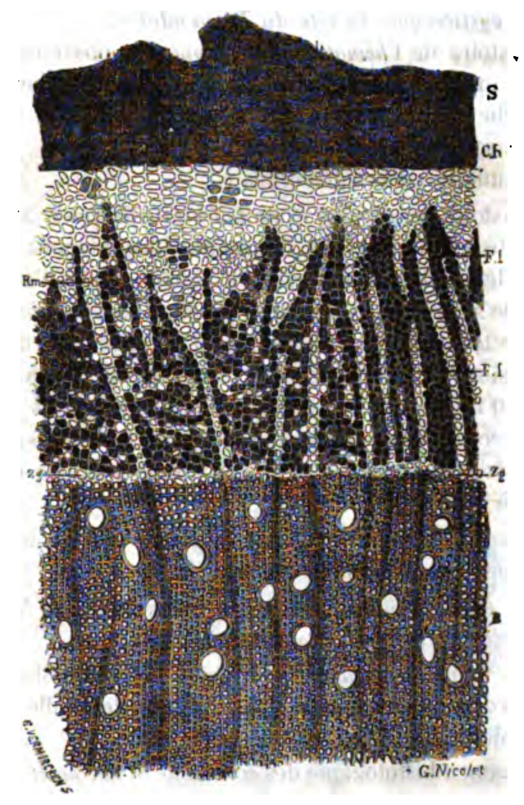


Fig. 2.

volume la Minéralogie, la Zoologie, la Botanique pure. Cette modification lui a permis de montrer, dans deux introductions suffisamment rapprochées pour qu'on les puisse comparer, en

quoi les *corps bruts* diffèrent des *corps vivants* et par quels caractères les *animaux* se distinguent des *plantes*.

Tout en empruntant beaucoup aux publications les plus autorisées, M. Cauvet a introduit dans son ouvrage les résultats de ses recherches personnelles, sur des sujets encore peu étudiés. Parmi les plus importants de ces travaux, nous citerons :

En Zoologie : 1° l'origine du *Ténia inerme*, dont l'auteur a trouvé les larves dans le bœuf et dont il a représenté l'*œuf*, la *tête du cysticerque*, la *tête du Ténia adulte ;*

2° L'histoire de l'*hématurie intertropicale*, observée par lui à Constantine, et du *Nématoïde* qui provoque cette hématurie; une planche jointe au texte montre ce Nématoïde et deux des phases de son évolution dans l'œuf.

En Botanique, nous signalerons :

1° L'histoire des *farines* et de *leurs falsifications*. M. Cauvet a emprunté à Krassinski les figures des Champignons du pain, à Hassall, les sections transversales et longitudinales d'un certain nombre de semences, et il a fait connaître les caractères de la poudre de toutes les graines qu'il a pu se procurer, ainsi que les dimensions et la forme de leur fécule. Deux planches, comprenant 30 figures de ces fécules et des Champignons parasites du blé, avec un tableau de leurs principaux caractères, forment un heureux complément à ce travail. Nous joignons ces deux planches à notre compte rendu;

2° La constitution histologique du *poivre noir* et une figure des éléments de sa poudre;

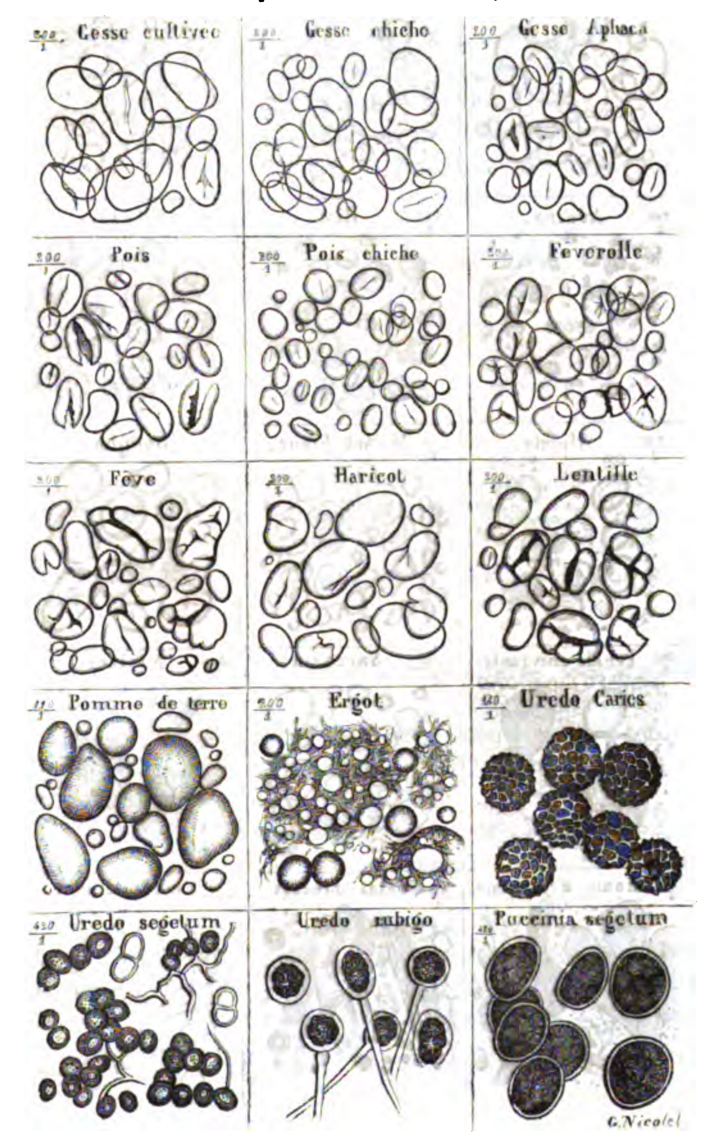
3° Une étude, avec figures, des écorces de *Cassia lignea*, de *Cannelle de Ceylan* et de *Cannelle de Chine;*

4° Une figure, indiquant la forme et les dimensions de la *fécule de cacao*, permettra de différencier cette fécule de celles que l'on ajoute frauduleusement au chocolat;

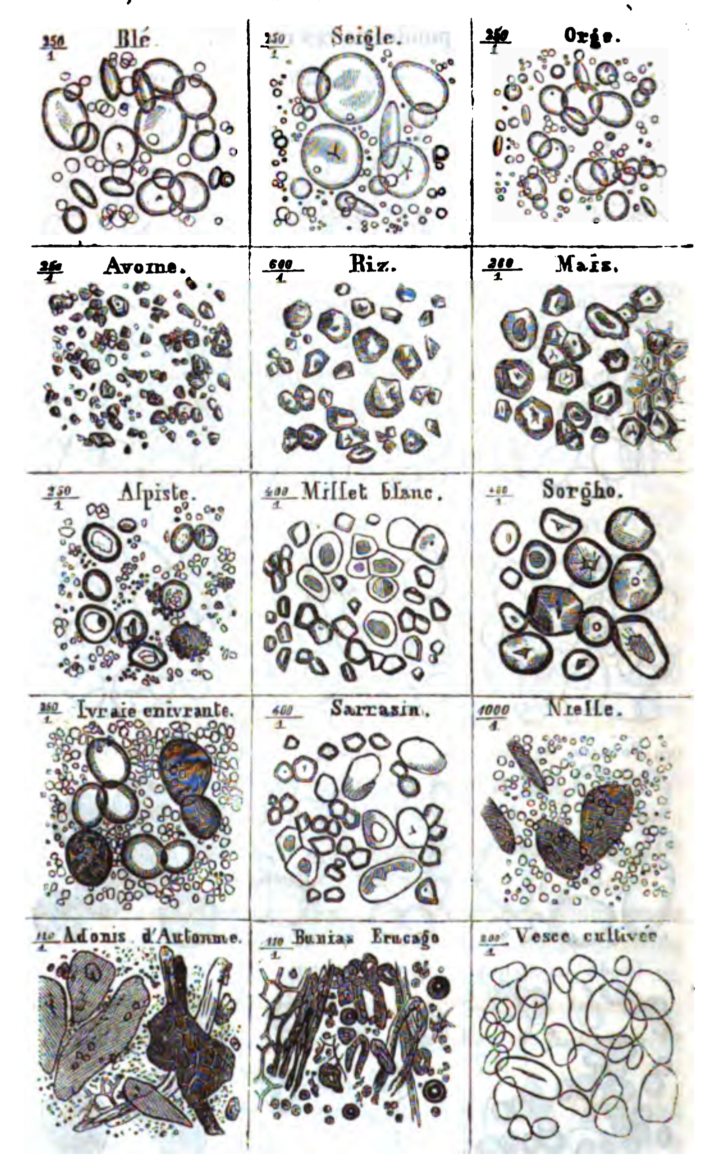
5° L'examen histologique des *écorces de la racine et de la tige du Grenadier* (les deux figures 1 et 2 ci-jointes montreront l'importance de ce travail);

6° L'étude de la constitution anatomique de la racine des *Ipécacuanhas : strié, du Brésil, de Carthagène*. L'auteur y expose un résumé de ses recherches sur la répartition de l'émé-

tine et joint au texte une figure des éléments les plus importants observés dans la poudre de ces racines ;



7° Enfin, M. Cauvet a donné un résumé succinct des falsifica-



tions de la *poudre de café*, indiqué les moyens de les reconnaître, et a complété les renseignements par deux figures représentant les éléments de la *poudre de chicorée* et de la *poudre de café*.

On sait quelle large place occupaient, dans la 1re édition, les tableaux de la division des classes en ordres et en familles. Nous n'avons pas besoin d'en faire ressortir l'utilité, ni de montrer quels services ils sont appelés à rendre. L'auteur en a modifié beaucoup pour les mettre à la hauteur des connaissances actuelles, et il en a ajouté un grand nombre d'autres.

Parmi les tableaux modifiés, nous citerons ceux des :

Mammifères, *Oiseaux*, *Poissons*, *Insectes*, *Arachnides*, *Crustacés*, *Vers*, *Mollusques*, etc.

Les nouveaux tableaux sont les suivants :

Races humaines, *Primates*, *Passereaux*, *Ophidiens*, *Serpents venimeux* (*Solénoglyphes*), *Bactériens*, *falsifications de l'huile d'olive*, *distinction de la Ciguë d'avec les plantes qui lui ressemblent*, etc.

Beaucoup de figures, sans utilité réelle, ont été supprimées. Il en a été de même de certaines parties du texte. Néanmoins les additions ont été tellement nombreuses, que l'ensemble des deux volumes comprend 34 figures et 384 pages de plus que la 1re édition.

Du vin, ses propriétés, sa composition, sa préparation, ses maladies et les moyens de les guérir, ses falsifications et les procédés usités pour les reconnaître; par M. Husson, pharmacien de première classe à Toul, membre du conseil d'hygiène. Chez Asselin, éditeur.

Ce livre sera très utilement consulté par les médecins, les pharmaciens et tous ceux qui s'occupent de la question si importante du vin.

Mémoires de la Société des sciences, de l'agriculture et des arts de Lille (IIIe série, 14e volume). — Ce volume renferme un mémoire important de 230 pages *sur la thermométrie clinique*, par M. Redard.

VARIÉTÉS.

Principaux articles du projet de règlement relatif aux études en pharmacie. — I. Les aspirants au grade de pharmacien de première classe doivent justifier de trois années de stage officinal et de trois années d'études dans une École supérieure de pharmacie, dans une Faculté mixte de médecine et de pharmacie ou dans une École de médecine et de pharmacie de plein exercice. Les huit premières inscriptions, prises dans une École préparatoire de médecine et de pharmacie, sont équivalentes à huit inscriptions prises dans les établissements dénommés au paragraphe précédent. La dernière année d'études ne peut être faite dans une École préparatoire.

III. Avant de prendre leur première inscription de scolarité, les aspirants au grade de pharmacien de première classe doivent justifier, soit du grade de bachelier ès lettres, soit du grade de bachelier ès sciences complet.

V. Les pharmaciens de première classe peuvent être autorisés à faire, pendant une quatrième année de scolarité, des études approfondies sur les sciences physiques et naturelles appliquées à la pharmacie. A l'expiration de cette quatrième année, ils subissent un examen dont le programme sera arrêté par le Conseil supérieur de l'instruction publique. Les candidats soutiennent ensuite une thèse qui aura été préalablement examinée et acceptée par l'École. Après avoir satisfait à ces deux épreuves, ils recevront un certificat d'aptitude au grade de licencié en pharmacie. (Plus loin, art. 8, le mot de *licencié* est modifié, et dans l'énumération des examens à subir, on lit : *Doctorat en pharmacie.*) A l'avenir, ce grade sera seul exigé des candidats aux chaires de pharmacie, de matière médicale et de toxicologie, et des candidats à l'agrégation pour ces mêmes chaires, soit dans les Ecoles supérieures de pharmacie, soit dans les Écoles préparatoires de médecine et de pharmacie.

VI. Les aspirants au grade de pharmacien de deuxième classe demeurent soumis aux prescriptions du décret du 15 juillet 1875.

Avant de prendre leur première inscription de scolarité, ils devront, à dater du 1er novembre 1880, produire, à défaut du diplôme de bachelier ès lettres, soit le diplôme de bachelier ès sciences restreint, soit le diplôme de l'enseignement secondaire spécial.

Les autres articles modifient la composition des jurys d'examen. La modification la plus importante est inscrite dans l'article qui remplace, dans le jury d'examen des pharmaciens de première classe, les professeurs de la Faculté de médecine par les professeurs de l'École supérieure de pharmacie.

(*Gazette hebdomadaire de méd. et de chir.*)

Société de prévoyance des pharmaciens de première classe du département de la Seine. (Extrait des procès-verbaux du conseil d'administration. — Séance du 12 juin 1877; présidence de M. Champigny, président.) — Me Coulombel, successeur de Me Bozérian, informe le conseil qu'il accepte d'être l'avocat de la Société de prévoyance auprès de la Cour de cassation.

Les pouvoirs de M. Ferrand en qualité de délégué de la Société de prévoyance près les chambres syndicales étant expirés, le conseil le maintient, à l'unanimité, dans ce poste.

M. Gendron avait soumis à l'assemblée générale une proposition tendant à l'institution d'une commission chargée de centraliser les observations adressées par le corps pharmaceutique sur les médicaments nouveaux, et d'établir ensuite des formules qui seraient publiées par les journaux médicaux et pharmaceutiques. L'étude de cette question fut renvoyée au conseil, qui nomma à cet effet une commission de trois membres. Elle a déposé son rapport. Ce rapport reconnaît l'utilité de l'unité des formules; il constate l'autorité de la Société de prévoyance pour faire un travail semblable, elle ne s'écarterait pas en cela de son but, et rien dans le règlement ne le lui interdit. Certainement elle n'aurait pas failli à cette importante mission, si elle n'avait été prévenue dans cette voie par la Société de pharmacie, qui vient de publier un rapport sur les médicaments nouveaux. Dans ces conditions, et pour écarter toute idée de rivalité entre les deux Sociétés, la commission ne

juge pas opportun que la Société de prévoyance puisse donner suite à la proposition de M. Gendron. Elle espère donner satisfaction à notre honorable confrère, en proposant de féliciter la Société de pharmacie de l'initiative qu'elle a prise, et de lui demander de vouloir bien prévenir la Société de prévoyance lorsqu'elle reprendra son travail, afin que nos confrères puissent lui faire des communications à titre de *desiderata* et de renseignements.

Ces conclusions sont adoptées; le secrétaire général soumettra au conseil, dans sa prochaine séance, la rédaction d'une lettre écrite dans ce sens au président de la Société de pharmacie.

Décisions judiciaires. — C... et B... ont été condamnés à 500 francs d'amende et aux frais pour l'exploitation illégale d'une pharmacie.

La demoiselle Prévotier, herboriste, 138, boulevard de Clichy, a été condamnée à l'amende et à 150 francs de dommages et intérêts envers les parties civiles.

Exercice illégal de la pharmacie avec prête-nom en 1876.

NOM ET DOMICILE DES CONTREVENANTS	DATE de la CONDAMNATION	JUGEMENTS INTERVENUS
MM. B*** J*** et D***	1er avril 1876 et 23 février 1877	chacun 500 fr. d'amende, 50 fr. de dommages et intérêts.
B*** et V***	13 déc. 1877.	chacun 500 francs d'amende.
F*** et B***	16 février 1877	chacun 500 fr. d'amende, fermeture de l'établissement.
G***	23 déc. 1876.	500 fr. d'amende.
H***	d°.	50 fr. d'amende.
Exercice de la pharmacie sans titre.		
A***	3 mai 1876.	610 fr. d'amende.
Martin (vin dit régénérateur).	26 juillet 1876	500 fr. d'amende.
Exercice illégal de l'herboristerie.		
Estrade, épicier, rue de la Nativité, 29.	14 mars 1876	500 fr. d'amende.
Arnot, épicier, rue Lepeu projetée, 2.	5 septembre.	5 fr. d'amende et fermeture de l'établissement. (Tribunal de simple police.)

New Remedies nous apprend qu'un certain nombre de médecins et de pharmaciens de Brooklyn ont relié leurs « *offices* » par un fil télégraphique. Cette innovation a fait penser à la réalisation d'affaires illégitimes; son utilité était d'ailleurs justifiée par la facilité qu'elle offre, dans les cas urgents, de savoir si le médecin est à son domicile. Mais il paraît que la véritable cause de cette disposition c'est la facilité qu'offre le télégraphe aux membres du Club d'échecs (*Chess club*) de suivre le jeu sans quitter leur centre d'affaires commerciales.

Nous avons le regret d'apprendre la mort de M. A. Deshaies, préparateur de chimie au Collége de France, mort subitement dans son laboratoire. On pense que M. Deshaies a succombé à un empoisonnement trop subit pour qu'on ait pu y porter remède.

M. Bavay, pharmacien professeur de la marine, est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

M. Roqueplo, pharmacien-major, est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

La fève de Calabar, ses principes immédiats; par MM. Harnack et Witkowsky (1). — Les recherches récentes de MM. Harnack et Witkowsky, faites au laboratoire pharmacologique de Strasbourg, semblent démontrer l'existence de deux alcaloïdes dans la fève de Calabar; l'un d'eux jouit des propriétés physiologiques de la strychnine, tandis que l'autre détermine la paralysie des centres nerveux. Le nom de *calabarine* a été donné au nouvel alcaloïde; il diffère de l'ésérine par son

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, juillet 1877, d'après *News Remedies*.

insolubilité dans l'éther, par sa plus grande solubilité dans l'eau; il se dissout aussi dans l'alcool. Le précipité produit dans les solutions de calabarine par l'iodhydrargyrate de potassium est insoluble dans l'alcool. D'après les deux expérimentateurs, les préparations commerciales de la fève de Calabar produisent des effets variés en raison des proportions différentes des deux alcaloïdes qu'elles renferment. Quand l'ésérine (physostigmine des Allemands) prédomine, elle tend à effacer les effets de la calabarine, alors apparaît la paralysie notée par plusieurs observateurs. L'ésérine de M. Duquesnel essayée MM. Harnack et Witkowsky leur a paru exempte de calabarine.

La présence d'une forte proportion de calabarine dans les préparations de la fève de Calabar provoque des phénomènes tétaniques, qu'il est important d'éviter. L'insolubilité de la calabarine dans l'éther indique le remplacement de l'extrait alcoolique de fève de Calabar par l'extrait éthéré.

D'autre part, M. O. Hesse dit avoir extrait de la fève de Calabar, à l'aide de l'alcool, une substance cristallisable, de même forme que l'ésérine. Ses solutions dans le chloroforme, l'éther, l'éther de pétrole l'abandonnent sous la forme d'aiguilles blanches et soyeuses, fusibles vers 133-134°C.; c'est un corps indifférent qui ressemble par son aspect à la cholestérine. M. Hesse considère la substitution de l'éther à l'alcool dans le traitement de la fève de Calabar, en vue de préparer l'extrait pharmaceutique, comme un procédé qui ne donnera pas de bons résultats, parce que l'ésérine existe dans la fève de Calabar dans un état de combinaison qui la rend insoluble dans l'éther.

Enfin, sous le nom de *calabarine*, M. E. Merck, de Darmstadt, a préparé et livré au commerce un principe cristallisé qui n'est pas de l'ésérine. Cette multiplicité de dénominations peut devenir la source de graves erreurs.

Glycéré de gomme adragante; par M. J. C. Thresh (1). — L'emploi d'un mucilage adragant contenant de la glycérine a donné à M. Thresh des pilules d'une bonne consistance et sou-

(1) *Pharmaceutical Journal*, mars 1877.

vent presque transparentes. Ce mucilage se conserve dans les pharmacies pour servir au fur et à mesure du besoin.

	I.	II.
Poudre de gomme adragante.	3 parties.	3 parties.
Glycérine.	9 —	6 —
Eau.	4 —	6 —

La première de ces formules est de M. Proctor, la seconde de M. Thresh.

Comme moyen de pansement, M. Bultot (1) avait déjà recommandé un glycéré de gomme adragante de préférence à celui d'amidon; il le prépare dans les proportions suivantes :

Gomme adragante.	1 partie.
Glycérine concentrée.	30 parties.

Il suffit de chauffer le mélange à une température qui ne dépasse pas 80°.

Sur le pigment noir des plumes et des cheveux; par MM. W. R. Hodgkinson et H. C. Sorby (2). — Les cheveux et les plumes incolores se dissolvent complétement dans l'acide sulfurique étendu et la solution est incolore. Les cheveux noirs et les plumes noires donnent une solution sulfurique brune et un résidu noir, amorphe, insoluble dans les acides et dans les alcalis. La solution sulfurique colorée agit sur la lumière du spectre et donne des indices d'absorption de certaines lignes. Les plumes les plus avantageuses contiennent à peine 1 p. 100 de pigment; avec les plumes brunes le rendement ne dépasse pas 0,2 p. 100. Ce pigment est difficilement attaquable par les acides concentrés, à l'exception de l'acide azotique; il a donné à l'analyse élémentaire :

	C.	H.	Az.
Corvus (moyenne de 10 analyses).	55,4	4,25	8,5
Ciconia alba (moyenne de 2 analyses). . .	55,5	4,8	8,5
Corvus pica (moyenne de 2 analyses). . . .	49,5	4,8	7,6

Cette composition, que les deux expérimentateurs comparent à celle de l'albumine, en est pourtant assez différente.

Canadian Pharmaceutical Journal (1877, p. 331) si-

(1) *Ann. de la Soc. médico-chirurgicale de Liége.*

(2) *Journal of the chemical Society*, avril 1877.

gnale l'erreur suivante, nouvel exemple du danger des abréviations dans la rédaction des prescriptions médicales.

Le médecin avait écrit *Hyd. Chlor.;* l'élève pharmacien comprit *bichlorure de mercure* (*hydrargyricum chloruretum*) au lieu d'*hydrate de chloral* (*hydras chloralum*). La malade faillit perdre la vie; les vomissements furent si violents qu'elle refusa une troisième cuillerée de la préparation.

Sur le gingembre; par MM. J. Stenhouse et Ch. E. Groves (1). — Le gingembre (*Zinziber officinale*) de la Cochinchine a été épuisé par l'alcool bouillant, et la liqueur filtrée a été évaporée. Le résidu visqueux, à forte odeur de gingembre, cède à l'action d'un courant de vapeur d'eau une petite quantité d'huile essentielle. Une portion de l'extrait a été fondue avec trois fois son poids de soude, et le produit, neutralisé par l'acide sulfurique, a été traité par l'éther. L'évaporation de l'éther fournit une masse cristalline imprégnée d'un liquide de couleur foncée; après avoir soumis cette masse à la presse et à deux ou trois cristallisations successives dans l'eau, on obtient de l'acide protocatéchique, ayant tous les caractères et en particulier le point de fusion de l'acide protocatéchique. Chauffé dans un tube scellé avec un excès de brome, il se forme de l'anhydride carbonique et de la tétrabromopyrocatéchine.

Sur la dessiccation des plantes grasses (2).—La dessiccation des plantes grasses à l'aide du papier par la méthode ordinaire ne donne assez généralement qu'un médiocre résultat. On obtient une dessiccation rapide en même temps que l'on conserve les couleurs naturelles en plongeant ces plantes dans un mélange chaud de 1 partie d'acide chlorhydrique et de 600 parties d'alcool; après quoi on les essore entre des feuilles de papier à filtrer également chaudes, que l'on renouvelle tous les jours.

C. Méhu.

---

(1) *Journal of the chemical Society*, mai 1877, p. 558.

(2) *Ny. Pharm. Tidende*, 1876, p. 328.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Oxalate de cérium; par M. H. Greenish (1). — En 1803, un métal nouveau fut découvert à peu près en même temps par Klaproth, d'une part, par Berzélius et Hisinger; d'autre part, dans un minéral suédois connu sous le nom de *cérite*. C'est en 1839 que Mosander distingua dans le cérium brut trois métaux distincts : le cérium, le lanthane et le didyme que l'on rencontre presque constamment réunis dans les mêmes minerais. Vers 1854, l'action thérapeutique du nitrate de cérium fut signalée par M. Simpson dans la dyspepsie accompagnée de gastrodynie et de pyrosis, et dans les vomissements chroniques qui accompagnent si fréquemment la grossesse. Cinq ans plus tard, M. Simpson vantait l'oxalate de cérium comme un agent thérapeutique d'une action très-sûre contre les vomissements des femmes enceintes. M. Mills a plus récemment confirmé les observations de M. Simpson et conseillé l'administration quotidienne de 1 à 5 grains (le grain = $0^{gr},065$) d'oxalate par jour aux adultes, et seulement d'un quart à un demi-grain pour les enfants. Plusieurs autres médecins anglais, parmi lesquels le d[r] Walsh, ont également recommandé l'oxalate de cérium dans le même but.

En 1867, l'oxalate de cérium prit donc place dans la Pharmacopée britannique. Ce sel, obtenu en ajoutant de l'oxalate d'ammoniaque à un sel de cérium soluble, est décrit comme une poudre blanche, insoluble dans l'eau, décomposable au rouge sombre en une poudre d'un rouge brun, que l'acide chlorhydrique dissout complétement avec effervescence.

Mais la coloration rouge brun du résidu de la calcination est précisément un signe d'impureté, très-ordinaire avec le sel du commerce, car l'oxalate pur laisse au rouge sombre un résidu d'un jaune pâle.

(1) *Pharmaceutical Journal*, mars 1877.

M. Attfield parle en ces termes de l'oxalate de cérium : On peut l'obtenir en faisant bouillir la cérite pulvérisée dans l'acide chlorhydrique concentré, évaporant, reprenant par l'eau pour laisser la silice indissoute, ajoutant de l'ammoniaque à la liqueur pour précipiter à l'état d'oxydes hydratés tous les métaux (à l'exception du calcium), filtrant de nouveau, lavant le précipité, le redissolvant dans l'acide chlorhydrique concentré, enfin ajoutant de l'acide oxalique à la liqueur pour avoir l'oxalate de cérium. Ce précipité contient de l'oxalate de lanthane et de didyme. Pour l'en débarrasser, on le calcine à une haute température, et l'on fait bouillir le résidu avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque qui laisse l'oxyde de cérium et dissout les oxydes de lanthane et de didyme. Enfin on dissout l'oxyde de cérium dans l'acide chlorhydrique et on le précipite par l'oxalate d'ammoniaque.

Dans les fabriques de produits chimiques on soumet la cérite pulvérisée à l'action de l'acide sulfurique, puis on laisse refroidir. On lave à l'eau froide pour enlever les sulfates solubles, puis on ajoute du sulfate de potassium à la liqueur pour en précipiter le cérium à l'état de sulfate double de cérium et de potassium. Ce sel est chauffé à son tour avec du carbonate de soude, et le produit de la calcination est traité par l'eau qui laisse les oxydes métalliques. Le précipité est chauffé à une température assez élevée avec du charbon qui transforme les sulfates en sulfures; ces derniers sont traités par l'acide azotique, et la solution évaporée à siccité (*Gmelin's Chemistry*).

On traite aussi la cérite par l'eau régale; on ajoute de l'ammoniaque à la solution diluée, et le précipité lavé, redissous dans l'acide chlorhydrique, est finalement précipité par l'acide oxalique (*Watt's Dictionary of Chemistry*).

F. Mayer chauffe le minerai avec l'acide sulfurique, traite par l'eau et fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur; les sulfures sont recueillis sur un filtre; on les traite par l'acide chlorhydrique et l'on en précipite les métaux du cérium par l'acide oxalique. Le précipité est calciné avec du carbonate de magnésie, dissous dans l'acide azotique, puis mis en ébullition dans une grande quantité d'acide sulfurique dilué. On obtient ainsi un sous-sulfate de cérium. Ce sel est dissous à

son tour dans l'acide sulfurique concentré, réduit à l'état de sulfate céreux par une addition d'hyposulfite de soude, enfin précipité par l'acide oxalique à l'état d'oxalate (*American Journal of Pharmacy*, janvier 1860). Ce procédé donne un sel de cérium d'une grande pureté.

Les minerais de cérium dont on dispose le plus ordinairement sont la cérite de Westmanland, en Suède, l'allanite et l'orthite de Norwége, de Russie et d'Allemagne, La teneur en cérium est très-variable; certains minerais contiennent 50 p. 100 de cérium et 8 p. 100 de lanthane et de didyme, tandis que d'autres ne renferment que 3 p. 100 de cérium et 9 p. 100 de lanthane et de didyme. Aussi les produits du commerce contiennent-ils des proportions très-variables de ces trois métaux, mélangés à des sels de fer, de plomb, de chaux et de magnésie. Tandis que l'oxalate de cérium pur laisse 52 p. 100 de résidu à la calcination, des échantillons venus d'Allemagne n'ont donné à M. H. Greenish que 32 et 44 p. 100 de résidu.

Diverses méthodes ont été proposées pour séparer le cérium des métaux qui l'accompagnent, particulièrement du lanthane et du didyme.

1. Quand on fait passer un courant de chlore dans les hydrates de ces oxydes en suspension dans la potasse caustique, le lanthane et le didyme se dissolvent et le cérium se dépose à l'état de peroxyde (*Gmelin's Chemistry;* Damour et Sainte-Claire-Deville, *C. R.*, t. LIX, p. 272). Le courant de chlore doit être continué jusqu'à la saturation de la liqueur. On décante la portion liquide, on renouvelle la potasse et l'on fait de nouveau passer du chlore. Le liquide limpide est porté à l'ébullition pour en précipiter un peu d'oxyde de cérium dissous. Le liquide filtré contient le lanthane et le didyme. L'oxyde de cérium est lavé, puis dissous, enfin précipité de nouveau pour le dépouiller complétement de tout sel potassique, enfin il est desséché, calciné et pesé à l'état d'oxyde Ce^2O^3. Watt dit que ce procédé conduit à une séparation parfaite. L'oxalate de cérium que l'on en obtient laisse à l'incinération une poudre d'un jaune pâle.

2. Quand on fait bouillir le mélange des oxydes dans une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, les oxydes

de lanthane et de didyme se dissolvent et le cérium reste indissous à l'état de peroxyde (*Watt's Quarterly Journal Chem. Soc.*, t. II, p. 141).

3. On traite à chaud le mélange des oxydes d'abord par l'acide azotique dilué, puis par le même acide concentré; le lanthane et le didyme se dissolvent, et le cérium résiste (*Gmelin's Chemistry*). Watt dit que ce procédé offre de grandes difficultés pratiques.

4. On dissout les oxydes dans l'acide azotique, on évapore la plus grande partie de l'acide azotique, puis on traite le résidu par une grande quantité d'acide sulfurique dilué, qui donne du sous-sulfate de cérium (Erk, *Journ. of Chem. Soc.*, t. XXIV, p. 494).

5. On dissout les oxydes dans l'acide azotique, on neutralise presque complétement la liqueur, on y ajoute de l'acétate de soude, puis de l'hypochlorite de soude, on fait bouillir; le cérium se dépose (Popp., *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXI, p. 360).

Sur la gardénine; par M. J. Stenhouse et Ch. E. Groves (1). — La gardénine fut isolée pour la première fois par M. Stenhouse (2) de la résine dikamali, extraite du *Gardenia lucida*.

La méthode la plus avantageuse pour l'obtenir consiste à traiter la résine par l'alcool, à filtrer la solution et à laisser refroidir le liquide limpide. Peu à peu la gardénine se dépose en aiguilles fines d'un jaune pâle, qu'on lave à l'alcool froid pour les débarrasser d'une résine jaune verdâtre qui forme la plus grande partie de la résine dikamali. Ces aiguilles, devenues incolores, sont encore souillées par une substance fusible à une température plus basse que la résine, ayant l'aspect d'une matière grasse et dont on peut se débarrasser à l'aide du pétrole léger. Plusieurs fois agitée avec du pétrole léger bouillant vers 30° C., la masse cristalline de gardénine se dépouille peu à peu de cette matière étrangère; il ne reste plus qu'à la faire cristalliser dans l'alcool ou dans la benzine bouillante. A l'état de

---

(1) *Journal of the chemical Society*, mai 1877, p. 551.
(2) *Philosoph. Transact.*, 1856, t. CXLVI, p. 155.

pureté, la gardénine est en cristaux brillants, d'un jaune intense, fusibles vers 163-164°; desséchée à 100°, puis brûlée dans un courant d'oxygène, elle donne à l'analyse élémentaire 61,91 de carbone et 5,45 d'hydrogène. M. Flückiger avait obtenu 59,47 de carbone et 6,71 d'hydrogène.

Soumise à l'action de l'acide azotique fumant, la gardénine ne produit pas d'acide picrique, ainsi que M. Stenhouse l'avait annoncé dans son premier mémoire; le produit est également exempt d'acide oxalique. Le résidu, purifié par des cristallisations successives dans l'acide acétique cristallisable, est en aiguilles cristallines, fusibles à 236°, qui constituent provisoirement l'acide gardénique. Si l'acide azotique a longtemps réagi, le produit devient plus soluble dans l'alcool et de couleur orangée. C. Méhu.

Sur les sulfacides de la butylbenzine normale; par M. Balbiano (1). — La butylbenzine normale a déjà été obtenue par M. Radziszewski en faisant agir le sodium sur un mélange de bromure de benzile et de bromure de propyle normal. Si l'on soumet pendant sept à huit heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant un mélange à parties égales de bromobenzine et de benzine, à l'action du bromure de butyle normal et du sodium, et si l'on distille ensuite, on obtient avec d'autres composés de la butylbenzine normale. Le produit obtenu est soumis à plusieurs distillations fractionnées et l'on sépare la portion qui bout entre 179°,5 — 180°,5 qui forme à peu près les deux tiers du bromure alcoolique employé.

La butylbenzine est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, bouillant à 179°,5—180°,5, à la pression de 748 (corrigé) et conservant sa fluidité à — 16°; elle n'agit pas sur la lumière polarisée et a une densité égale à 0,864, à 15°. Les résultats de l'analyse correspondent à la formule $C^{10}H^{14}$. La densité de vapeur égale 4,539 qui conduit au poids moléculaire 131. L'identité du produit obtenu par M. Radziszewski et par l'auteur semble donc être certaine.

---

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1877, p. 351.

Lorsqu'on traite à une douce température la butylbenzine normale par un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide sulfurique de Nordhausen, on obtient l'*acide butylbenzo-sulfurique normal*. En délayant le tout dans l'eau, séparant une petite quantité d'hydrocarbure non attaqué et saturant ensuite la liqueur avec du carbonate de baryte, on obtient *le sel barytique* correspondant. Ce sel cristallise en petites lames onctueuses, peu solubles dans l'eau à froid, plus solubles à chaud. Sa composition est représentée par la formule $C^{20}H^{26}S^{2}O^{6}Ba$.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^{26}S^{2}O^{6}Pb + H^{2}O$, s'obtient en décomposant le sel barytique par l'acide sulfurique et neutralisant la liqueur filtrée par le carbonate de plomb pur. C'est un sel blanc qui cristallise en petites aiguilles plates et groupées en étoiles.

Pour préparer le *sulfacide*, on décompose le sel de plomb dissous dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le sulfure de plomb, on évapore à une douce chaleur la liqueur filtrée et enfin on la concentre dans la vide de la machine pneumatique. Il se forme ainsi une masse blanche, cristalline, extrêmement soluble dans l'eau et tellement hygroscopique qu'il a été impossible de déterminer exactement le point de fusion.

L'auteur a obtenu aussi *les sels de zinc et de manganèse*.

Sur une urée acétylénique; par M. U. Schiff (1).— L'aldéhyde oxalique (glyoxal) (2) dissout facilement, à la température de 90°, le double de son poids d'urée; si l'on continue à chauffer la solution, elle se colore en jaune obscur et par le refroidissement la plus grande partie de l'urée cristallise. En ajoutant à une partie d'aldéhyde oxalique deux parties d'urée et trois parties d'eau, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, la solution s'échauffe spontanément, se trouble et

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 5e année, p. 121.

(2) Le glyoxal, $C^{2}H^{2}O^{2}$, a été obtenu par M. Debus en traitant l'alcool par l'acide azotique; il se forme en même temps que l'acide glyoxylique. C'est un composé solide, déliquescent, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se combine, comme les aldéhydes, aux bisulfites alcalins et donne des composés cristallisables.

après une demi-heure environ, elle se prend en une masse composée de petites aiguilles blanches. Si l'on n'ajoute pas d'acide chlorhydrique, il ne se forme pas de cristaux même au bout de deux jours. L'analyse élémentaire de ce composé conduit à la formule :

$$C^4H^6Az^4O^2 = C^2H^2O^2 + 2CH^4Az^2O - 2H^2O.$$

Les cristaux obtenus sans acide chlorhydrique se composent de petits prismes durs, vitreux, peu solubles dans l'eau. Si au contraire on ajoute une très-petite quantité d'acide, il se produit de belles aiguilles blanches disposées sous forme de plumes, peu colorées et plus facilement solubles dans l'eau.

Le produit de la réaction de l'aldéhyde oxalique sur l'urée peut être considéré comme de l'*acétylénurée*. La solution bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique ne précipite ni par le chlorure de platine, ni par le chlorure d'or, mais le nitrate mercurique donne un précipité blanc floconneux. En présence de l'eau de baryte très-concentrée et bouillante, l'acétylénurée dégage lentement de l'ammoniaque. Il se dépose en même temps du carbonate et de l'oxalate de baryte.

L'acétylénurée se décompose par la chaleur avant d'entrer en fusion et donne naissance à une petite quantité d'acide carbonique, à de l'ammoniaque et à un sublimé cristallin contenant de l'acide cyanurique et une substance basique, probablement la *glycosine*. L'acétylénurée est un isomère du glycolurile préparé par M. Rheineck, en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'allantoïne faiblement acidulée. Il cristallise et renferme un atome d'oxygène de moins que l'allantoïne.

Action du zinc-éthyle sur le chlorure de cumyle; par MM. Paternò et Spica (1). — Lorsqu'on traite le zinc-éthyle par le chlorure de cumyle (2), il se forme un hydrocarbure

---

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1877, p. 361.

(2) On obtient le chlorure de cumyle, $C^{10}H^{11}O,Cl$, en chauffant l'acide cuminique (préparé avec l'aldéhyde cuminique qui existe toute formée dans l'essence de cumin) avec du perchlorure de phosphore à une température de 50 à 60° et en recueillant le produit qui passe à la distillation entre 250 et 260°. C'est un liquide incolore, très-mobile, bouillant à 256°, d'une den-

bouillant à 205 — 208°, $C^{12}H^{18}$, que les auteurs considèrent comme *de la propylisopropylbenzine*.

Pour préparer ce composé, on soumet par petites portions 220 grammes de chlorure de cumyle, obtenu avec l'alcool cuminique pur, à l'action d'un excès de zinc-éthyle, on décompose avec de l'eau et l'on distille dans un courant de vapeur. Il se sépare ainsi une huile légère que l'on distille après l'avoir fait bouillir avec le sodium pendant quelques heures. On l'agite avec de l'acide sulfurique, on lave avec de l'eau l'huile qui surnage, on la dessèche sur le chlorure de calcium fondu et, après l'avoir fait bouillir de nouveau avec le sodium, on la soumet à des distillations fractionnées; la majeure partie passe à la température corrigée de 211-213°.

Pour oxyder la propylisopropylbenzine, les auteurs ont fait bouillir longtemps ce composé avec 4 fois son volume d'acide nitrique étendu de 6 à 7 volumes d'eau. *L'acide propylbenzoïque* obtenu, traité successivement par l'eau, l'éther, l'alcool et un mélange d'eau et d'alcool, cristallise en belles aiguilles aplaties, incolores, très-solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, fusibles à 138-139°, tandis que l'acide cuminique fond à 114-115°. Cet acide contient sur 100 parties 72,95 de carbone et 7,38 d'hydrogène.

Le *propylbenzoate d'ammoniaque* cristallise en petites lames microscopiques rhomboïdales, incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il précipite les sels de cuivre, de nickel, de manganèse et de plomb.

Le *propylbenzoate de baryte* $(C^{10}H^{11}O^{2})^{2}Ba + 2H^{2}O$, se précipite en ajoutant une solution de chlorure barytique à une solution concentrée et froide de sel ammoniacal; ce précipité se

---

sité de 1,070. L'air humide le transforme en acide chlorhydrique et en acide cuminique.

Le cumyle $(C^{10}H^{11}O)^{2}$ (cumylure de cumyle) se produit lorsqu'on fait agir le chlorure de cumyle sur l'aldéhyde cuminique. C'est une huile très-épaisse, plus dense que l'eau, ayant une odeur de géranium quand on la chauffe et brûlant avec une flamme fuligineuse. Elle bout à 300°, en se décomposant. En présence de la potasse, à une température élevée, elle donne du cuminate de potasse et de l'hydrure de cumyle.

dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en lames incolores, brillantes et onctueuses au toucher.

En oxydant la propylisopropylbenzine il se forme un autre acide qui se présente sous la forme d'une poudre blanche presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Les résultats analytiques s'accordent avec la formule d'un acide bibasique $C^9H^8O^4$, homologue de l'acide téréphtalique. Les auteurs le désignent sous le nom d'*acide homotéréphtalique*.

Action du brome sur l'acide lactique; par M. Klimenko (1). — Le brome agit sur l'acide lactique dissous dans l'éther. Il se forme du bromure d'éthyle, et, en distillant l'éther et le bromure d'éthyle, le liquide qui reste laisse déposer des cristaux; si l'on y ajoute de l'eau, il s'en sépare une huile qui se solidifie. La masse cristalline, purifiée et cristallisée dans l'alcool, forme de petites aiguilles groupées solubles dans l'éther, fusibles de 95 à 97°, d'une odeur agréable d'abord, puis piquante.

L'auteur admet que dans la formation de ce composé, le brome produit de l'acide bromhydrique en réagissant sur l'acide lactique, et que celui-ci est transformé en *lactide*, en éliminant de l'eau. L'acide bromhydrique agit sur l'éther suivant l'équation :

$$(C^2H^5)^2O + HBr = C^2H^5Br^2 + C^2H^5OH.$$

L'alcool formé donne avec le brome, du bromal

$$C^2H^5OH + 8Br = C^2HBr^3O + 5HBr.$$

Le bromal et le lactide se combinent et donnent naissance au nouveau composé qui a pour formule $C^5H^5Br^3O^3$, et que l'auteur nomme *lactide-bromal* :

$$\underset{\text{Bromal.}}{C^2HBr^3O} + \underset{\text{Lactide.}}{C^3H^4O^2} = \underset{\text{Lactide-Bromal.}}{C^5H^5Br^3O^3}.$$

La potasse décompose le lactide-bromal et produit du chloroforme.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIII, 1876.

Action de quelques bases métalliques sur l'acide monochloracétique; par M. SCHREIBER. — Il résulte des recherches de plusieurs chimistes que les bases métalliques transforment l'acide monochloracétique soit en acide glycolique, soit en acide diglycolique. L'auteur a entrepris une série de recherches, afin de savoir quelles sont les bases qui donnent naissance au premier de ces deux acides et quelles sont celles qui produisent le second.

L'hydrate de lithine forme du *diglycolate de lithine* $C^4H^4O^5Li^2 + 5H^2O$, qui cristallise en fines aiguilles.

La magnésie fournit de l'acide diglycolique et une petite quantité d'acide glycolique.

L'hydrate de baryte forme du *diglycolate de baryte* $C^4H^4O^5Ba + H^2O$, qui cristallise en petites aiguilles.

Avec la strontiane, on obtient du *diglycolate* de strontiane et très-peu de glycolate.

Avec l'alumine, l'hydrate d'étain, l'oxyde de zinc et l'hydrate de plomb, on obtient des glycolates. Le glycolate de zinc cristallise dans l'eau en lames tabulaires.

L'oxyde de mercure produit de l'acide glycolique et de l'acide oxalique. L'acide chloracétique et l'oxyde de mercure, par une ébullition prolongée, donnent de l'oxalate de mercure et du calomel, et en concentrant la solution, on obtient des cristaux dont la composition est représentée par la formule $(C^2H^3O^3)^2Hg$, $HgCl^2$. Ces cristaux sont prismatiques, solubles dans l'eau bouillante, moins solubles dans l'eau froide.

Le sulfhydrate de chaux produit l'*acide thiodiglycolique* $C^4H^6O^4S$, que l'on peut préparer facilement par ce procédé.

POGGIALE.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIII, p. 436.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Atomes et équivalents. Réponse à M. Wurtz; par M. Berthelot (1).

Dans la dernière séance, j'ai cherché à montrer qu'il valait mieux exposer les lois de la chimie sous la forme de relations déterminées entre les quantités observables par expérience, telles que les densités des gaz et les équivalents, au lieu d'établir ces relations entre des imaginations représentatives, telles que les molécules et les atomes : la question générale me semble épuisée sur ce point.

Je ne crois pas nécessaire de m'arrêter aux faits de détail cités par M. Wurtz. La plupart de ses raisonnements seraient faciles à traduire dans le langage des équivalents; j'excepte cependant les interprétations relatives à la chaleur dégagée pendant l'électrolyse des sels métalliques, par le passage des corps de l'état naissant à l'état ordinaire, passage que M. Favre avait admis à titre d'hypothèse. Que cette chaleur soit due à l'union réciproque des atomes métalliques naissants, c'est une conjecture trop contestable pour l'introduire dans la discussion présente. En tout cas, cette conjecture n'explique pas la formation de l'ozone, corps engendré réellement par une condensation de l'oxygène, mais formé avec absorption de chaleur, tandis que sa formation devrait en dégager, d'après l'hypothèse de M. Wurtz.

Si l'ozone peut être invoqué à l'appui de l'existence des éléments sous plusieurs états de condensation distincte, ce n'en est pas moins un fait exceptionnel, que l'on ne saurait étendre à tous les éléments sans tomber dans les imaginations que j'ai qualifiées de mystiques. La seule conclusion légitime que les esprits non prévenus puissent en tirer, c'est que l'ozone ou oxygène condensé pesant 24 fois autant que l'hydrogène, tandis que l'oxygène ordinaire pèse seulement 16 fois autant, le poids atomique de l'oxygène élémentaire devrait être pris égal à 8, c'est-à-dire egal à son équivalent.

(1) Voir pages 223 et 229.

Je m'arrêterai un moment sur la loi de Dulong et Petit, relative aux chaleurs spécifiques des éléments. J'ai déjà fait observer dans ma note précédente que cette loi présente un sens rigoureux seulement pour les gaz simples voisins de l'état parfait, tels que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote : ces gaz ont la même chaleur spécifique sous le même volume, et la valeur en est indépendante de la température et de la pression, d'après les expériences de M. Regnault ; d'où il suit que *les rapports entre les poids atomiques déduits des chaleurs spécifiques des gaz simples sont les mêmes que les rapports tirés des densités gazeuses*. La théorie mécanique de la chaleur explique cette identité de rapports, en nous apprenant qu'une même quantité de chaleur répond à la fois à un même accroissement de force vive dans les gaz simples et à un même accroissement de température. La loi de Dulong et Petit paraît donc une loi de la nature, applicable, selon toute vraisemblance, à tous les gaz simples, dans les limites où ils suivent la loi de Mariotte et où ils ont le même coefficient de dilatation. En ce qui touche le poids atomique de tels gaz, la loi de Dulong ne fournit d'ailleurs, je le répète, aucune donnée qui soit distincte de celles qui résultent de la loi des densités gazeuzes.

Mais les relations qui existent entre les chaleurs spécifiques des éléments solides sont beaucoup plus obscures, parce que dans l'etat solide la chaleur ne produit pas seulement des travaux moléculaires qui soient les mêmes pour tous les corps pris sous le même volume, comme dans l'état gazeux ; il vient s'y joindre des travaux spéciaux, variables d'un corps à l'autre, surtout quand on compare des éléments dont les propriétés physiques sont dissemblables. Entre la chaleur spécifique atomique du platine, prise vers zéro, soit 6,34, et celle du zinc 5,75, ou du plomb 5,91, il y a des écarts de 1 dixième : ces écarts deviennent plus grands encore si l'on évalue les chaleurs spécifiques à 300°, je veux dire dans les limites atteintes par les expériences réalisées de Dulong et Petit, de Bède et de Bystrom. En effet, vers 300°, la chaleur spécifique élémentaire du platine serait portée vers 7,0; celle du zinc devient 7,6 ; celle du plomb à 8,3 : les écarts se trouvent à peu pres doublés. Qu'arriverait-il si nous possédions les don-

nées nécessaires pour faire l'évaluation jusque vers 1,000°? Il semble que les écarts devraient porter les nombres eux-mêmes à des valeurs qui varieraient du simple au double. Mais je n'insiste pas sur un terme si éloigné des expériences réalisées. Il existe d'ailleurs des écarts plus grands encore entre les chaleurs spécifiques atomiques des métalloïdes, tels que le phosphore, soit 5,27 (entre + 10 et — 78°, Regnault); le soufre (soit 5,22, Kopp); l'iode (soit + 6,9, Regnault). Ici les écarts atteignent le tiers des nombres mesurés; s'ils étaient un peu plus grands, il y aurait incertitude sur le choix même des poids atomiques résultants.

Je ne parle pas du bore, du silicium, ni du carbone; on sait depuis longtemps quels écarts présentent leurs chaleurs spécifiques. Les expériences de M. Weber ont montré récemment que ces écarts s'exagèrent à mesure que la température s'abaisse; pour le diamant, par exemple, le savant allemand nous donne :

A + 10°.	1,35
A — 10.	0,91
A — 50.	0,76

pour le graphite :

A + 10°.	1,92
A — 50.	1,37

On voit combien ces valeurs s'écartent des nombres voisins de 6,0 obtenus pour les autres éléments. M. Regnault avait pensé autrefois que les chaleurs spécifiques des éléments solides deviendraient de plus en plus comparables, à mesure que l'on opérerait à une plus basse température. On voit qu'il n'en est pas ainsi pour le carbone : la comparaison de cet élément avec les autres devra-t-elle être faite à une très-haute température, contrairement à ce que nous savons de l'influence de la température sur les chaleurs spécifiques? En fait, M. Weber a donné comme résultats d'expériences, pour le 1,000° : + 5,50; et pour le graphite : + 5,60. Mais si ces nombres se rapprochent des chaleurs spécifiques des métaux évalués vers zéro, l'écart est déjà grand avec les chaleurs spécifiques des mêmes métaux, tels qu'ils sont connus par

expérience vers 300° (soit 7,0 le platine; 7,6 le zinc; 8,3 le plomb, etc.); vers 1,000°, l'écart se trouverait sans doute non moins étendu que celui qui a été observé vers zéro.

Est-il donc permis d'admettre pour le carbone des poids atomiques variant comme les nombres 1, 2 ou 7, suivant la température ? pour le plomb, des nombres qui varient presque comme 2 et 3, selon qu'on évaluera son poids atomique d'après sa chaleur spécifique mesurée par expérience vers zéro ou vers 300° ?

Je ne voudrais pas qu'on se méprît sur ma pensée : certes, personne n'admire plus que moi la profonde perspicacité avec laquelle Dulong et Petit ont démêlé une loi à travers toutes ces complications. Mais la loi, je le répète, n'existe dans toute sa précision que pour les éléments gazeux, seuls corps dont l'état moléculaire soit vraiment comparable et sur lesquels l'action de la chaleur effectue des travaux de même ordre. A mesure que la température s'abaisse, et surtout lorsque les éléments prennent la forme solide, leurs états moléculaires deviennent de plus en plus dissemblables, ainsi que les travaux effectués par la chaleur sur chacun d'eux, travaux dont les chaleurs spécifiques nous offrent la mesure.

Il résulte, je crois, de cette discussion, que la loi de Dulong et Petit, vraie pour les gaz, perd tout caractère précis lorsqu'on l'applique aux éléments solides : ce n'est plus alors que le résidu, la dernière trace d'une loi, plutôt qu'une loi véritable. Que l'on explique cette absence de précision en raison des caractères spéciaux des travaux effectués par la chaleur sur les corps solides, la chaleur spécifique d'un élément solide se composant de deux termes, dont l'un répond au nombre constant de l'état gazeux, tandis que l'autre terme représenterait les travaux divers dus à l'état solide, nous sommes tous d'accord sur ce point. Mais, en raison même de ces circonstances et dans l'état présent de nos connaissances, les chaleurs spécifiques des éléments solides ne me paraissent pas fournir une base indiscutable pour l'établissement des poids atomiques. En fait, elles conduisent à des résultats contradictoires avec ceux qui résultent de l'étude pondérale des équivalents, comme avec ceux qui résultent de la connaissance de

la densité gazeuse des métaux (mercure et cadmium). Entre ces trois données : équivalents, densités gazeuses, chaleurs spécifiques solides, il faut choisir, et le choix des atomistes modernes ne me paraît ni fondé sur une loi physique rigoureuse, ni justifié par les données et les réactions chimiques.

La question des composés, plurivalents ou polyatomiques, soulevée par M. Wurtz, est plus simple, car il s'agit seulement d'une question de langage. Nous désignons ainsi des corps tels, qu'un équivalent de ces corps ait la propriété de se combiner avec plusieurs équivalents du corps antagoniste.

M. Wurtz a exposé la théorie de leurs réactions dans le langage atomique, et il semble croire qu'elle en est une conséquence nécessaire. Il y a là quelque illusion, qui provient de ce que les partisans de ce langage ne se donnent pas la peine d'examiner comment les mêmes vérités peuvent être et ont été exprimées dans la langue qu'ils ne parlent pas.

L'expérience nous a appris depuis longtemps qu'un même corps peut s'unir avec un autre suivant plusieurs proportions : par exemple, l'étain s'unit avec l'oxygêne pour former un protoxyde et un bioxyde; avec le chlore, pour former un protochlorure et un bichlorure. Un certain poids d'étain vaut donc 1 équivalent de potassium dans son protoxyde et dans son protochlorure; mais le même poids d'étain vaut 2 équivalents de potassium, dans son bichlorure : les expériences de Faraday sur l'électrolyse sont ici complétement d'accord avec la notion des équivalents.

C'est au même titre qu'un équivalent d'acide phosphorique vaut, d'après les découvertes de Graham : tantôt 1 équivalent d'acide azotique, en formant un phosphate monobasique; tantôt 2 équivalents, en formant un phosphate bibasique; tantôt 3 équivalents, en formant un phosphate tribasique.

De même 1 équivalent de glycérine vaut, suivant les composés qu'il forme avec les acides : tantôt 1 équivalent d'alcool ordinaire, tantôt 2 équivalents, tantôt 3 équivalents du même alcool. En introduisant, par cette découverte et par celle des composés de la mannite et des sucres, la notion dee

alcools polyatomiques ou plurivalents dans la science, ainsi que M. Wurtz veut bien le rappeler, j'en avais formulé la théorie de la manière suivante : Prenez l'une quelconque des réactions de l'alcool ordinaire, répétez-la 1 fois, 2 fois, 3 fois; associez-la 1 ou 2 fois avec une autre réaction; ou bien encore associez les réactions 3 à 3, et vous aurez tous les dérivés possibles d'un tel alcool. L'expérience des vingt années qui nous séparent de ces travaux n'a fait que confirmer et étendre les notions générales que je viens de rappeler. Mais quelle en est la conséquence au point de vue qui nous occupe? C'est que la notion des équivalents multiples conduit précisément aux mêmes lois et aux mêmes prévisions que celle de la polyatomicité des éléments : les conséquences expérimentales, aussi bien que les notations, sont parallèles. La clarté plus grande de la notion d'équivalence multiple est tellement frappante, que les atomistes mêmes y sont revenus. M. Wurtz nous parlait tout à l'heure de la *valence* inégale des corps simples ou composés. Valence ou équivalence, c'est la même idée et le même mot : je suis heureux de constater notre accord parfait à cet égard.

Mais si nous sommes aujourd'hui d'accord sur les lois générales de la chimie, si nous arrivons à les exprimer à certains égards par les mêmes mots, espérons que cet accord s'étendra un jour plus loin : je veux dire que nous verrons disparaître des théories scientifiques ces hypothèses abstruses sur les atomicités latentes, sur les molécules détendues, sur le lieu véritable des atomes dans l'espace, sur les atomicités qui se saturent réciproquement au sein des corps simples, tantôt par suite de l'union réputée nécessaire de 2 atomes antagonistes, tantôt par suite de l'accrochement réciproque des deux atomicités d'un même élément diatomique (mercure). Au lieu d'expliquer les phénomènes chimiques par ces êtres imaginaires, l'hydroxyle, le carboxyle, le sulfuryle, le carbonyle, nous verrons reparaître l'eau, l'acide formique, l'acide sulfurique, l'acide carbonique, seuls corps existant réellement, seuls corps capables d'entrer dans les réactions ou d'y prendre naissance. Ce jour-là, il n'y aura plus qu'une seule école en chimie, celle des lois et des connaissances positives, de même

qu'il n'en existe qu'une seule dans les sciences définitivement constituées.

Certes, je ne prétends pas exclure l'imagination et l'hypothèse des recherches scientifiques; les conceptions fondamentales des diverses écoles chimiques ne diffèrent peut-être pas autant à cet égard que le suppose notre éminent confrère, qui semble accoutumé à comprendre les choses sous les formules exclusives d'un langage particulier. Mais là où nous différons, c'est sur l'importance réelle de ces conceptions représentatives et sur la place qu'elles doivent occuper dans la connaissance humaine. M. Wurtz veut les identifier avec la science elle-même; tandis que je pense, fidèle aux traditions de l'école française, qu'il convient de distinguer entre de telles conceptions et les lois scientifiques véritables.

M. Fizeau ne se croirait aucun droit à intervenir dans la question traitée par ses savants confrères, s'il n'avait entendu, parmi les arguments développés par M. Berthelot, un examen critique de la loi de Dulong et Petit, tendant à contester la valeur que les physiciens et les chimistes s'accordent généralement à attribuer à cette loi. M. Berthelot a insisté surtout sur cette circonstance, que les chaleurs spécifiques déterminées par Dulong et Petit ne restent pas les mêmes pour les différentes températures, mais qu'elles vont en croissant et d'une manière inégale pour les différents corps, à mesure que l'on considère des températures de plus en plus élevées. Après avoir réuni dans un tableau les différentes valeurs du produit des chaleurs spécifiques par les poids atomiques, pour divers corps, à des températures très-différentes, telles que : — 273° zéro, 500 et 1,000°, il fait remarquer que les écarts entre l'expérience ainsi calculée et la loi vont en augmentant à mesure que l'on s'éloigne de zéro.

M. Fizeau croit devoir faire observer que ces calculs sont faits dans des conditions telles que, selon lui, on ne peut en déduire que des conclusions incertaines.

En premier lieu, les expériences de Dulong et Petit ont été faites entre zéro et 100°, d'une part, et entre zéro et 300°,

d'autre part, et ce n'est évidemment qu'entre ces limites que la valeur de la variation des chaleurs spécifiques peut être considérée comme connue. Que l'on s'éloigne un peu en dehors de ces limites, on aura peut-être encore des résultats assez probables; mais quelles conclusions légitimes peut-on tirer de la considération de températures aussi éloignées des limites des expériences que les températures excessives considérées ci-dessus?

En second lieu, la variation même des chaleurs spécifiques résultant des expériences étant obtenue par la différence de deux nombres très-voisins, affectés d'erreurs expérimentales notables et de signes quelconques, sa valeur ne peut comporter qu'une exactitude très-limitée, surtout lorsque chaque détermination n'a pas pu être répétée un grand nombre de fois. On peut citer à l'appui de cette remarque les difficultés rencontrées dans la détermination des coefficients de dilatation des corps solides, lorsqu'on veut obtenir avec précision le second coefficient, c'est-à-dire la variation du coefficient de dilatation avec le changement de température, variation qui ne peut se déduire avec sûreté que de la moyenne de nombreuses expériences.

On remarquera cependant que, même dans les circonstances dont il s'agit, circonstances si propres à exagérer les écarts bien connus de la loi, le tableau montre de suite que les nombres correspondant à l'argent et à l'antimoine présentent une anomalie extraordinaire, anomalie qui disparaît aussitôt lorsqu'on divise par 2 les équivalents de ces métaux.

Il est donc permis de dire que les nouvelles critiques formulées devant l'Académie contre la loi de Dulong et Petit ne paraissent pas de nature à modifier notablement le sens et la portée de cette loi, confirmée, d'ailleurs, et étendue par les recherches de M. Regnault; elles doivent avoir encore moins pour résultat de faire rejeter cette loi comme une illusion qu'il faudrait attribuer à la rencontre fortuite de nombres quelconques.

M. Fizeau croit exprimer, dans cette circonstance, le sentiment du plus grand nombre des physiciens, en rendant un

nouvel hommage à la haute valeur et à la grandeur durable de la découverte de Dulong et Petit, de laquelle il semble permis de dire qu'elle s'imposera toujours, sans qu'il soit possible de s'en affranchir, dans toutes les recherches relatives aux théories atomiques et à la constitution moléculaire des corps.

Réponse à M. Fizeau; par M. Berthelot.

Je ferai observer à notre savant confrère que j'ai rendu aussi hautement justice que lui à la conception de Dulong et Petit, et à la pénétration avec laquelle ils ont démêlé une loi au milieu de données si peu concordantes. Leur loi, comme je l'ai déclaré dès le début de cette discussion, n'est pas une illusion. Mais elle n'est vraie et rigoureuse que pour les gaz, seuls corps dont les états moléculaires soient strictement comparables : la théorie mécanique de la chaleur nous en donne alors la raison et le sens, en nous montrant quelles relations nécessaires existent entre les chaleurs spécifiques des gaz simples et leurs densités gazeuses. Lorsqu'on passe à l'état solide, cette nécessité disparaît, et s'il subsiste encore certains rapprochements dans des séries de corps assez analogues pour subir des changements parallèles, ces rapprochements ne sont pas nécessairement communs à tous les éléments. En fait, pour la plupart des solides, on n'observe qu'une approximation assez grossière, entre des nombres qui varient de 5,2 à 6,9 dès la température ordinaire, et dont l'écart s'accroît beaucoup avec la température, même sans sortir des limites des observations des physiciens. Il n'est pas indispensable d'invoquer ici ces nombres extrêmes que j'avais cités dans la liberté d'une discussion orale, mais avec des réserves expresses, et plutôt comme propres à montrer la marche des phénomènes que comme des valeurs effectives. Les discordances sont assez grandes entre les chaleurs spécifiques des métaux, dans la mesure des valeurs réellement observées, pour autoriser mes remarques. Certains corps simples, tels que le carbone, dont l'état physique diffère beaucoup de ceux des autres éléments, possèdent une chaleur spécifique absolument divergente. Dans

ces conditions, je ne vois aucune raison théorique qui empêcherait certains métaux, tels que le cadmium et le mercure, dont la chaleur spécifique serait probablement la même que celle des autres éléments gazeux sous le même volume, attendu qu'ils obéissent, dans l'état gazeux, aux mêmes lois mécaniques; je ne vois, dis-je, aucune raison théorique qui empêcherait de tels métaux d'acquérir vers zéro, dans l'état solide, une chaleur spécifique double des autres, sous des poids équivalents, et cela en raison de la diversité des travaux accomplis depuis l'état gazeux.

Entre les poids atomiques déduits des chaleurs spécifiques solides, quantités variables avec la température, dont la signification théorique est obscure, et qui ne sont pas les mêmes pour les divers éléments, et les poids atomiques que l'on déduit des densités gazeuses, quantités constantes et qui répondent à des lois physiques bien définies, il y a, je le répète, contradiction formelle : or, je pense que les chaleurs spécifiques des gaz pourraient seules être invoquées avec certitude dans cette question, comme se conformant seules à une loi physique rigoureuse.

Sur les densités de vapeur; réponse à M. H. Sainte-Claire Deville; par M. Ad. Wurtz (1).

M. H. Sainte-Claire Deville établit qu'il y a trois catégories de corps à densité de vapeur variable, savoir :

1° Des corps dont le coefficient de dilatation change en raison d'un état de dimorphisme : tel serait le cas de l'acide acétique;

2° Des corps dont le coefficient de dilatation varierait en raison d'un changement *isomérique;*

3° Des corps dont le coefficient de dilatation varie en raison de l'état de dissociation où ils se trouvent.

Je fais remarquer d'abord que l'expression de coefficient de dilatation a été appliquée jusqu'ici à un phénomène physique,

(1) Voir ce recueil, t. XXV, p. 492, et t. XXVI, p. 49.

l'augmentation de volume sous l'influence d'une élévation de température. Dans un grand nombre de cas, la chaleur fait éprouver aux gaz ou aux vapeurs, indépendamment de la dilatation, un changement d'ordre chimique, une décomposition ou une dissociation (décomposition partielle). Il en est ainsi de l'eau à des températures très-élevées, comme le fait remarquer M. Deville. Mais pourquoi n'a-t-il pas rapproché de ce phénomène la variation de volume que subissent l'acide acétique, l'ozone, le soufre, et qui est due à deux causes : 1° la dilatation par la chaleur; 2° la dissociation par la chaleur? M. H. Sainte-Claire Deville semble confondre ces phénomènes, ou, du moins, il ne les sépare pas nettement dans le cas de l'acide acétique et dans le cas de l'ozone, et les englobe tous deux, en disant que, pour ces deux corps, le coefficient de dilatation change. Soit; mais il faut s'entendre.

A une température voisine de son point d'ebullition, l'acide acétique possède une densité de vapeur plus forte que celle qui répond à une condensation de la molécule en 2 volumes. Comment faut-il interpréter ce fait important découvert par M. Cahours? On peut le faire très-simplement, en admettant qu'à cette température les molécules d'acide acétique peuvent s'unir entre elles par une sorte de polymérisation, et ce fait est en rapport, comme l'a fort bien dit M. Grimaux, avec cet autre fait que l'acide acétique peut se combiner avec l'acétate de potasse. Mais, à mesure que la température s'élève, cet acide diacétique, qui est contenu dans la vapeur, à la température du point d'ébullition, et qui en augmente la densité, se dédouble et se convertit en 2 molécules d'acide acétique présentant à 230° la densité normale de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$. On peut dire aussi, avec M. Horstmann, que l'anomalie que présente la vapeur d'acide acétique est due à une perturbation de la loi de Mariotte, bien que la perturbation soit un peu forte. Quoi qu'il en soit, M. Deville se méprend en disant qu'à 230° et au delà l'acide acétique se trouve dans un état dimorphique.

J'en dirai autant de l'ozone. Ce corps n'est pas un isomère de l'oxygène, c'est un polymère de ce corps que la chaleur ramène à l'état d'oxygène en dédoublant sa molécule, et ce

phénomène de dédoublement occasionne naturellement un changement de volume qu'il ne faut pas confondre avec le phénomène physique de la dilatation.

Les mêmes remarques s'appliquent à la vapeur de soufre. Entre + 500 et 800°, celle-ci augmente de volume non-seulement parce qu'elle se dilate, mais aussi parce qu'elle se dissocie. La molécule S^6 qui occupe 2 volumes à 500° se convertit en trois molécules de S^2 qui occupent chacune 2 volumes à 800°.

Je n'ai rien à ajouter en ce qui concerne la variation « du coefficient de dilatation » des corps qui sont en état de dissociation; seulement je suis bien aise de constater que M. Deville admet aujourd'hui que le sel ammoniac est dissocié dans sa vapeur. Mais alors pourquoi dire que « son équivalent » fait 8 volumes? Ce n'est pas le sel ammoniac qui fait 8 volumes, ce sont les produits de sa décomposition, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

En ce qui concerne le cyanhydrate d'ammoniaque, il sera facile de constater sa dissociation en chauffant dans sa vapeur un corps susceptible de dégager de l'ammoniaque, par exemple le chlorure d'argent ammoniacal, dont on aurait, au préalable, étudié la tension de dissociation, selon l'idée de M. Troost.

Un mot sur le sulfhydrate d'ammoniaque, que M. Deville nomme *bisulfhydrate* et que nous formulons $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S$ (S = 32). S'il donne 4 volumes de vapeur (8 volumes en équivalents), cela prouve tout simplement que sa vapeur est entièrement dissociée en H^2S = 2 vol. et AzH^3 = 2 vol. Quant au sulfure d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right\}S$, il me paraît nécessaire de reprendre l'étude de sa densité de vapeur. En effet, M. Horstmann est arrivé sur ce sujet à des résultats qui diffèrent de ceux qui ont été indiqués par MM. Deville et Troost. Ce chimiste admet que l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré ne se combinent pas entre 56°,9 et 86°,4, quelles que soient les proportions du mélange.

Sur la notation atomique. Réponse à M. Berthelot (1); par M. Ad. Wurtz.

Voici une courte réplique à la réponse de M. Berthelot.

« L'ozone, dit-il, devrait se former, selon moi, avec dégagement de chaleur. »

En aucune façon. Comme dans le cas de l'eau oxygénée, la réaction qui donne naissance à l'ozone et qui s'accomplit avec absorption de chaleur peut être interprétée très-simplement si l'on tient compte du travail de « ségrégation » des molécules d'oxygène O^2.

$$2O^2 + O^2 = \underbrace{O^2O}_{\text{Ozone.}} + \underbrace{O^2O}_{\text{Ozone.}}.$$

On conçoit que cette réaction puisse s'accomplir avec absorption de chaleur si le dédoublement des molécules d'oxygène absorbe plus de chaleur que n'en dégage la combinaison de O^2 avec O.

Je n'ai rien à ajouter à ce qui a été dit sur la loi de Dulong et Petit. M. Fizeau a remis les choses en place avec une autorité que je n'ai pas en cette matière. J'ai déjà invoqué le témoignage de M. Regnault lui-même, et je prie mes honorables contradicteurs de relire, à cet égard, les considérations exposées à l'article *Sulfure d'argent* (*Cours élémentaire de chimie*, t. II, p. 343 et suivantes), et qu'on peut résumer ainsi : Les formules dédoublées des oxydes d'argent, de potassium, de sodium et de lithium sont justifiées et par les lois des chaleurs spécifiques et par l'isomorphisme. M. Regnault termine ainsi :

« Il nous paraît probable, d'après cela, que les équivalents des métaux alcalins doivent être réduits à leur moitié; nous n'avons cependant pas voulu faire ce changement dans l'ouvrage avant qu'il soit adopté par le plus grand nombre des chimistes. »

---

(1) Voir ce recueil, t. XXVI, p. 222 et 223.

Il est adopté, aujourd'hui, par le plus grand nombre des chimistes; la notation atomique est généralement en usage dans tous les pays de l'Europe, non-seulement pour l'exposé des recherches scientifiques, mais encore dans l'enseignement.

Mais je reviens à la question qui fait le fond du débat. J'ai dit que le principe de l'équivalence ne pouvait pas être maintenu dans la notation chimique, par la raison que ni les dernières particules des corps simples (atomes), ni les particules des corps composés, qui entrent en réaction (molécules), ni les réactions elles-mêmes ne sont équivalentes. MM. Deville et Berthelot n'ont pas contredit cette proposition. Bien plus, M. Berthelot y adhère implicitement : il est obligé d'introduire la notion d'*équivalents multiples*. Nous avons donc deux espèces d'équivalents : les simples et les multiples, et les multiples n'équivalent pas aux simples.

122 d'antimoine représentent l'équivalent multiple de l'antimoine Sb, qui s'unit à Cl^3, tandis que 39 représente l'équivalent simple du potassium qui s'unit à Cl. Sb et K ne sont pas équivalents, et les nombres précédents ne représentent pas de vrais équivalents, mais des poids atomiques.

Il en est de même pour les corps composés. 108 d'acide phosphorique représentent l'équivalent multiple de cet acide (PO^4H^3) par rapport à 63 d'acide nitrique (AzO^3H), nombre qui représente l'équivalent simple de ce dernier acide. Au lieu de ces termes contradictoires d'équivalents simples et d'équivalents multiples, nous employons les mots *poids atomiques*, *poids moléculaires*. Question de langage, comme le dit M. Berthelot. Sur ce terrain, nous pourrons nous entendre, mais il demeure établi que les quantités des corps qui entrent en réaction ne sont pas équivalentes, et que vous n'avez pas le droit de défigurer, sous prétexte de simplicité, des réactions qui ne sont pas strictement comparables.

En ce qui concerne le poids atomique du carbone, M. Berthelot a fait publiquement, dans la dernière séance, une déclaration dont je prends acte. Il nous concède le poids atomique du carbone = 12 (c'est un équivalent multiple), à condition que nous respections l'équivalent simple de l'oxygène O = 8. Nous le respecterons lorsque M. Berthelot nous aura montré

un composé minéral ou organique défini, formant 2 volumes de vapeur et dans lequel entrera un équivalent simple d'oxygène : O = 8.

Que M. Berthelot me permette de lui rappeler ce qu'il a écrit lui-même sur ce sujet :

« Disons d'abord qu'en chimie organique, pour exprimer les transformations, il est utile de rapporter, en général, les formules des corps à des poids qui occupent le même volume gazeux ; tous les chimistes sont d'accord sur ce point. L'équivalent du carbone 6 peut aussi être doublé et identifié avec son poids atomique 12, ce qui simplifie toutes les formules. Pour l'oxygène et le soufre, il y a certainement quelque avantage, en chimie organique, à en doubler aussi l'équivalent ; mais ces avantages semblent compensés en chimie minérale, parce que la notation nouvelle détruit le parallélisme des réactions entre les chlorures, les sulfures et les oxydes. Il complique dès lors l'exposé de la science. »

La distinction que M. Berthelot établit ici au point de vue de la notation entre la chimie organique et la chimie minérale ne me paraît pas fondée. Une notation bonne en chimie organique ne peut pas être mauvaise en chimie minérale, et si le parallélisme des réactions entre les chlorures et les oxydes n'existe pas, il est inutile de les respecter. Je répète que Berzélius et Thénard écrivaient H^2O,CaO,BaO,PbO ; $CaCl^2$,$BaCl^2$, $PbCl^2$, comme nous le faisons aujourd'hui. M. Berthelot a si bien compris l'avantage de la notation atomique qu'il l'a employée dans le livre II de son ouvrage sur la *Synthèse organique*. Pour distinguer les poids atomiques des équivalents simples, il barre les symboles, comme nous l'avons fait il y a vingt ans après M. Odling. Que M. Berthelot fasse donc un petit effort, et, après nous avoir concédé le poids atomique du carbone = 12, il adoptera le poids atomique de l'oxygène = 16, et la paix régnera entre nous.

Un dernier mot, et j'ai fini. M. Berthelot nous reproche d'expliquer les phénomènes chimiques par des êtres imaginaires, l'hydroxyle, le carboxyle, le sulfuryle, le carbonyle. Ces êtres imaginaires sont les radicaux dont la conception est due à

Lavoisier, à laquelle la découverte du cyanogène par Gay-Lussac, et plus tard celle du cacodyle par M. Bunsen, ont donné un corps. Berzélius l'a adoptée, Liebig et Wœhler l'ont étendue et perfectionnée dans leur admirable travail sur les combinaisons benzoïques; Gerhardt l'avait répudiée d'abord et a fini par s'y rallier, après les découvertes de M. Williamson. Voilà la conception que combat M. Berthelot. Il est vrai que le benzoyle, l'hydroxyle, l'éthyle et tant d'autres radicaux, tels que nous les considérons dans les combinaisons, sont des êtres imaginaires. Nous savons cela et, ce qui plus est, nous l'expliquons. Mais pourquoi traiter le sulfuryle et le carbonyle (M. Berthelot eût pu ajouter l'éthylène) d'êtres imaginaires? Nous les connaissons, ceux-là : c'est le gaz sulfureux, c'est l'oxyde de carbone, c'est le gaz oléfiant. Au surplus, la conception des radicaux, que je n'ai garde de confondre avec une loi scientifique véritable, a exercé, comme chacun sait, une influence immense sur le développement de la science, et c'est en vain que M. Berthelot essayerait de le nier. Mais je n'insiste pas : ces choses-là ne sont pas en question dans la discussion actuelle, qui a eu pour objet la notation chimique.

Des sulfocyanates de potassium et d'ammonium en présence des acides oxygénés et de quelques acides métalliques; par MM. Schlagdenhauffen et F. Wurtz.

(Suite) (1).

III. *Acide iodique.* — En versant de l'acide iodique dans une solution de sulfocyanate de potassium, il se produit immédiatement une coloration jaune citron dont l'intensité varie avec la quantité du réactif employé. En maintenant le mélange au bain-marie pendant quelque temps, la liqueur se trouble et laisse déposer des flocons jaunes analogues au persulfocyanogène.

Cette réaction s'effectue de la même manière avec l'iodate

---

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXVI, p. 49.

de potasse, mais tout le sel ne se décompose pas, car l'addition d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique produit immédiatement dans le mélange une coloration plus foncée et un précipité jaune plus abondant. M. Besnou (*loc. cit.*), en signalant dans son travail la mise en liberté de l'iode dans la réaction de l'acide iodique sur les sulfocyanates alcalins, n'avait pas remarqué la production de persulfocyanogène. En nous reportant aux ouvrages les plus autorisés, on serait tenté d'admettre que ce dernier composé ne puisse se produire dans ces circonstances. En effet, le *Dictionnaire de Würtz*, t. III, p. 106, nous dit : « qu'une solution alcoolique d'iode n'est pas décomposée par le sulfocyanate de potassium, même à la température de l'ébullition »; à plus forte raison l'iode en dissolution dans l'eau devrait-il ne pas produire de réaction. Notre expérience, cependant, montre qu'il n'en est pas ainsi, car au moment même où l'acide iodique se décompose, l'iode naissant doit agir avec plus d'énergie que s'il est ajouté directement à la solution du sulfocyanate.

Le sulfocyanate d'ammonium est influencé plus rapidement par la présence de l'acide iodique ou de l'iodate de potasse : le dépôt jaune de persulfocyanogène est beaucoup plus abondant. La production de ce dernier composé est due très-probablement à la présence de l'iode, car ce métalloïde doit agir, sans aucun doute, à la façon du chlore, ainsi que le fait remarquer M. Phipson (*Bull. Soc. chim.*, 1874, t. II, p. 285).

Une expérience directe prouve d'ailleurs que l'iode libre agit sur le sulfocyanate de potassium en solution alcoolique comme sur le sulfocyanate d'ammonium. Nous avons dissous $9^{gr},7$ du premier sel et $7^{gr},6$ du second dans 50 d'alcool, nous avons ajouté dans chaque flacon 3 grammes d'iode et exposé au soleil les deux mélanges. Au bout de huit jours, les deux flacons renfermaient un dépôt jaune sensiblement le même de persulfocyanogène. Si donc le sulfocyanate de potassium n'est pas influencé par l'iode à l'ébullition, l'altération du sel devient évidente quand on fait intervenir le temps et la lumière comme facteurs de la réaction.

L'iodure de potassium attaque les sulfocyanates alcalins à la température de fusion : il se produit un résidu jaune ana-

logue au persulfocyanogène. L'acide iodique opère la même transformation.

IV. *Acide bromique.* — L'action de l'acide bromique sur les sulfocyanates diffère très-peu de celle de l'acide iodique. Que l'on verse, par exemple, du bromate de potassium dans une solution acide de sulfocyanate de potassium ou d'ammonium, on verra se former immédiatement un précipité jaune.

La solution de sulfocyanate d'ammonium, non acidifiée, additionnée de bromate de potasse, chauffée au bain-marie, fournit également un précipité jaune floconneux; mais celle de sulfocyanate de potassium ne s'altère pas dans ces circonstances; ce n'est que par suite de l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique que l'on obtient un précipité jaune.

Nous ferons remarquer que les deux sulfocyanates alcalins sont décomposés à la chaleur de fusion par le bromate de potassium, car la masse jaunit rapidement. Quand, après refroidissement, on reprend par l'eau le produit de la réaction, on constate la présence d'un composé jaune insoluble, dont les propriétés semblent identiques avec celles du persulfocyanogène.

V. *Acide chlorique.*— Le chlorate de potasse agit moins énergiquement sur les sulfocyanates de potassium et d'ammonium que le bromate et l'iodate. On peut, en effet, maintenir à l'ébullition les deux sels en présence du chlorate sans observer la moindre coloration et le plus faible trouble dans la solution. Mais si les solutions des sulfocyanates sont additionnées à froid de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on obtient au début de l'essai une légère teinte jaunâtre, dont l'intensité augmente sans cesse. Au bout d'un temps plus ou moins long, le chlorate finit par être attaqué, et la décomposition s'effectue brusquement; de sorte que le sulfocyanate, dans ce milieu acide, en présence de l'acide chlorique naissant, se décompose à son tour et fournit un abondant dépôt jaune. Cette réaction, plus complexe que celle du chlore libre en présence du sulfocyanate, ne donne pas seulement naissance à du persulfocyanogène, mais à des proportions très-variables d'acide sulfurique.

VI. *Acide azotique.* — Les ouvrages classiques de chimie (*Dict. de Würtz*, t. III, p. 95, et *Otto-Graham*, t. I, p. 1199 s'accordent à mentionner l'action de l'acide azotique sur les sulfocyanates comme une des sources de production du persulfocyanoyène, sans spécifier toutefois les circonstances dans lesquelles ce corps prend naissance.

M. Hadow (*loc. cit.*) ainsi que M. Besnou (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. XXII, p. 161) ne sont pas plus explicites à cet égard. Quant à M. Vœlkel (*Ann. de chim. et de pharm.*, t. XXXIX, p. 205), qui s'est principalement occupé de l'étude du persulfocyanogène, cet auteur admet que le produit obtenu par l'action de l'acide azotique diffère de celui que fournit le chlore. Sans vouloir discuter ici l'exactitude et la valeur des analyses du composé jaune obtenu sans l'influence de ces oxydants, nous n'indiquerons dans cette note que les circonstances dans lesquelles il se forme en présence de l'acide azotique.

1° L'addition de l'acide azotique fumant à une solution concentrée de sulfocyanate de potassium donne lieu à un dégagement brusque de vapeurs nitreuses, et le liquide se colore en rouge vif. Si l'on continue d'ajouter l'acide jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de coloration rouge, et si l'on abandonne le mélange ou bien encore si on l'évapore au bain-marie, il ne se précipite pas trace de composé jaune. La totalité du soufre passe à l'état d'acide sulfurique, par conséquent le persulfocyanogène ne peut plus se produire dans cette circonstance.

2° Lorsque après avoir ajouté l'acide fumant au sulfocyanate, de manière à ne plus apercevoir de coloration rouge, on additionne la solution de trois ou quatre volumes d'eau, le liquide n'abandonne plus de persulfocyanogèue à l'évaporation. Cette expérience est donc entièrement concordante avec la précédente.

3° L'acide azotique ordinaire dilué, additionné aux sulfocyanates, colore les solutions en rose pâle. Abandonné à lui-même, ce mélange laisse déposer, au bout d'un certain temps, un précipité jaune, qui se produit plus rapidement par l'évaporation au bain-marie. Mais lorsque l'acide est concentré, la liqueur rose se colore bientôt en rose vif; à partir de ce mo-

ment la réaction devient tumultueuse, et il se dégage des vapeurs hypoazotiques. Le liquide se colore en vert et ne fournit plus de persulfocyanogène. Il suit de là que la production de ce composé sulfuré n'est possible que dans le cas où les sulfocyanates en solution concentrée sont mis en présence d'acide azotique dilué.

4° Si, au lieu d'acide nitrique, on fait réagir le nitrite de potasse sur les sulfocyanates, il ne se forme plus de persulfocyanogène : le précipité jaune ne se produit qu'après la décomposition du réactif par un acide dilué, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

5° En faisant passer du bioxyde d'azote pur dans une solution de sulfocyanate, on ne voit pas se produire de coloration rouge. Mais lorsqu'on dirige dans la liqueur un courant de vapeurs hypoazotiques, on obtient immédiatement la couleur rouge sang analogue à celle que fait naître l'acide azotique ordinaire ou fumant. C'est donc à ce produit de décomposition de l'acide azotique en présence des sulfocyanates et sans doute à une combinaison fort instable de ces deux composés que doit être attribuée la teinte rouge. Malgré les interprétations contradictoires relatives à cette réaction (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. XXI, p. 296; t. XXII, p. 169), nous dirons que la coloration d'un sulfocyanate par un sel ferrique ne peut être confondue avec celle que font naître l'acide azotique ou les vapeurs nitreuses dans ce même sel. En effet, quand on évapore le premier mélange, on obtient un résidu rouge intense, soluble dans l'alcool, l'éther ou l'eau, tandis qu'en soumettant à l'action d'une douce chaleur le liquide coloré par les vapeurs nitreuses, il ne reste qu'un résidu incolore renfermant du sulfate de potasse ou d'ammoniaque.

VII. *Acide sélénieux.* — Quand on chauffe au bain-marie un mélange d'acide sélénieux et de sulfocyanate de potassium ou d'ammonium, on obtient immédiatement un dépôt rouge, brun ou noirâtre, selon la concentration des liqueurs. Ce précipité de sélénium est mélangé de persulfocyanogène quand, au lieu d'opérer avec les sulfocyanates neutres, on ajoute une certaine quantité d'acide chlorhydrique à la liqueur.

VIII. *Acide arsénieux.* — On peut faire bouillir les sulfo-

cyanates alcalins avec l'acide arsénieux sans les décomposer, mais, dès qu'on ajoute à ce mélange quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité orange. Quand on maintient l'ébullition pendant un temps suffisamment long, le dépôt change de nature : il devient jaune pâle et renferme alors un grand excès d'acide persulfocyanique. Le premier précipité orange est un mélange de plusieurs composés parmi lesquels on distingue facilement le persulfocyanogène par sa solubilité dans la potasse caustique. Il renferme en outre un composé arsenical, car, soumis à l'ébullition avec la potasse, le dépôt jaune laisse un résidu d'un brun foncé presque noir, contenant une forte proportion d'arsenic. Nous reviendrons plus tard sur la nature de ce composé. En filtrant ce dépôt noir, on parvient sans peine à déceler dans la liqueur filtrée la présence du persulfocyanogène et en même temps celle du sulfoarsénite de potasse. Le rendement du composé orange arsenical est très-faible; la meilleure condition pour l'obtenir consiste à séparer le précipité au moment où le liquide commence à bouillir.

IX. *Acide arsénique.* — L'addition de l'acide arsénique à une solution de sulfocyanate alcalin ne produit pas le moindre trouble; on peut faire bouillir les liqueurs sans voir de précipitation. Mais si l'on ajoute, comme dans le cas précédent, un peu d'acide chlorydrique au mélange, il se produit un dépôt orange qui renferme de l'arsenic. Après séparation de ce premier précipité jaune, la liqueur filtrée précipite abondamment par l'hydrogène sulfuré. Nous concluons par conséquent à la réduction de l'acide arsénique. Ici encore, comme plus haut, il se produit du persulfocyanogène dont la formation est due à la présence de l'acide arsénique et non à l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique sur l'acide persulfocyanique, comme on pourrait être tenté de le supposer.

X. *Acide molybdique.* — Les sulfocyanates de potassium ou d'ammonium n'éprouvent pas de décomposition en présence de l'acide molybdique à l'ébullition, mais ce réactif exerce une action notable sur ces sels quand on opère au sein de liquides acides. La solution se colore d'abord en jaune, contrairement à ce qu'avait observé M. Besnou (*loc. cit.*, p. 162); elle se fonce de plus en plus, devient orange, puis rougeâtre

et finit par prendre une teinte amarante. M. Skey (*Bull. Soc. chim.*, 1868, t. II, p. 30) attribue la présence de ce produit coloré à du sulfocyanate de molybdène, sans en indiquer toutefois la composition. La couleur du composé est à peu près analogue à celle du sulfocyanate de sesquioxyde de fer; les deux sels pourraient par conséquent être confondus, mais M. Braun (*Bull. Soc. chim.*, 1863, p. 553) a fait connaître un procédé qui permet de les différencier. Le corps rouge n'est pas entièrement soluble dans l'éther et l'alcool, ainsi que paraît l'admettre Nicklès (*Jour. de pharm. et de chim.*, t. IX, p. 273). En effet, quand on reprend par l'un ou l'autre de ces véhicules le produit de la réaction de l'acide molybdique en solution acide sur les sulfocyanates, on obtient une liqueur de coloration fuchsine et un résidu salin, mélangé d'une proportion très-notable de persulfocyanogène.

La solution rouge fuchsine perd peu à peu l'éclat de sa teinte; elle passe au rouge cochenille, puis à une nuance plus jaune: en évaporant la liqueur, le résidu sec reprend la coloration primitive. Ces liqueurs ne présentent pas de raies spéciales au spectroscope : pour une épaisseur donnée, toutes les couleurs sont absorbées à l'exception du rouge; quand on étend les solutions, le spectre entier reparaît sans raies particulières.

XI. *Acide tungstique.* — L'acide tungstique libre n'agit pas seul sur les sulfocyanates, mais il se désoxyde en présence de ces sels additionnés d'acide chlorhydrique. La liqueur prend d'abord une teinte jaune, puis rougeâtre qui pourrait faire confondre cet acide avec l'acide molybdique. Néanmoins, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, la solution affecte une belle coloration bleue, due très-probablement à du sulfocyanate de tungstène.

XII. *Oxydes métalliques.* — En chauffant modérément le sulfocyanate de potassium et en y projetant une parcelle d'oxyde d'argent, de mercure ou de cuivre, on obtient des sulfures métalliques. Le sulfocyanate d'ammonium ne se comporte pas de la même manière : il se dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient généralement des sulfocyanates doubles. Ces mêmes oxydes se dissolvent aussi dans les solutions bouillantes des sulfocyanates, mais dans des proportions très-variables. En

présence de ces faits, nous avons essayé de faire réagir d'autres oxydes sur les sulfocyanates, et nous avons constaté quelques particularités dignes de remarque.

Oxyde ferrique. — Quand on abandonne au bain-marie un mélange de sulfocyanate de potassium et d'hydrate ferrique récemment précipité, il ne se produit pas la moindre altération. L'oxyde reste intact; de sorte que l'on peut enlever l'excès de sel, à l'aide de l'alcool, sans obtenir de coloration.

Le sulfocyanate d'ammonium, dans les mêmes circonstances, réagit au contraire sur l'oxyde ferrique. On obtient un résidu d'un beau rouge, indiquant la formation du sulfocyanate ferrique. L'éther et l'alcool enlèvent le nouveau produit sans difficulté. La quantité de sulfocyanate ferrique est d'autant moindre que l'hydrate de sesquioxyde est plus ancien.

Oxyde d'urane. — L'oxyde d'urane du commerce se dissout dans le sulfocyanate d'ammonium en produisant un sel soluble coloré en jaune, tandis qu'il reste insoluble en présence du sulfocyanate de potassium.

Oxyde de chrome. — Cet oxyde se comporte différemment selon qu'il est fraîchement préparé ou non. Dans le premier cas il se dissout dans le sulfocyanate d'ammonium, mais non dans le sulfocyanate de potassium. Le produit de la réaction, évaporé au bain-marie, est rouge vineux et constitue le chromosulfocyanate, soluble dans l'alcool et l'éther que l'on peut préparer plus facilement au moyen de l'acide chromique ou du bichromate de potasse additionnés d'acide chlorhydrique.

Le sulfocyanate de potassium n'est pas altéré au contact de l'oxyde de chrome hydraté à la température du bain-marie.

Pour résumer succinctement nos diverses expériences, nous dirons qu'un grand nombre d'acides oxygénés sont réduits, en présence des sulfocyanates alcalins, en solution acide, et donnent naissance à un composé analogue au persulfocyanogène. Dans d'autres cas il se produit des sulfocyanates doubles; ces derniers se forment également dans certaines circonstances exceptionnelles en présence des oxydes métalliques insolubles.

Note sur l'ergotinine cristallisée; par M. C. TANRET, pharmacien de 1re classe, à Troyes (1).

Mes recherches sur le seigle ergoté sont encore incomplètes, mais comme son étude paraît à l'ordre du jour tant chez nous qu'à l'étranger, et que, du reste, le but principal que je cherchais me paraît atteint, l'Académie comprendra pourquoi je n'ai pas voulu attendre plus longtemps avant de lui en communiquer le résumé.

1. C'est un médecin de Troyes, M. le docteur Molé, qui a le premier reconnu à l'ergotinine cristallisée l'action de l'ergot sur les hémorrhagies utérines. Je tiens à le remercier publiquement de son initiative que le succès a couronnée. Mais l'ergotinine possède-t-elle toutes les autres propriétés du seigle ergoté? C'est ce qu'une première réussite donne à un certain point le droit d'espérer et que seule cependant l'expérience doit apprendre.

2. Sans insister sur les nombreux travaux qui ont été entrepris pour trouver le principe actif de l'ergot, je demanderai la permission de les rapporter brièvement. On connaît divers produits sous le nom d'ergotine. En 1831, Wiggers appela ergotine un principe résineux qu'il obtenait en précipitant par l'eau la teinture alcoolique de l'ergot préalablement privé de matières grasses par l'éther. Dix ans après, M. Bonjean proposait sous le nom d'ergotine un extrait aqueux d'ergot, produit par conséquent peu en rapport avec son nom. En 1865, Wenzell annonçait avoir découvert dans le seigle ergoté deux bases organiques amorphes, l'ecboline et l'ergotine. Manassevitz reprit l'étude de l'ergotine de Wenzell; de l'ecboline il ne fut plus question, on la considéra comme identique avec l'ergotine. En 1875, MM. Dragendorff et Padzizowski, de Dorpat, avancèrent que le principe actif de l'ergot est insoluble dans l'alcool et que c'est un acide qu'ils appelèrent acide sclérotique. L'année dernière, le professeur Buchein, de Berlin (2), après de

(1) Communiquée le 21 août à l'Académie de médecine.

(2) *Berliner Klinische Wochenscrift*, 29 mai 1876.

longues et vaines recherches, concluait comme M. Bonjean, de Chambéry, « que l'ergot ne doit son action à aucun principe particulier, mais à l'ensemble de sa constitution ». Il y a deux ans, dans une note présentée à l'Académie des sciences (1), j'ai dit avoir découvert un nouvel alcaloïde dans le seigle ergoté, et pour éviter toute confusion avec les produits appelés *ergotine*, je l'ai appelé *ergotinine*. Certaines circonstances ne m'ont pas permis de continuer son étude, et ce n'est que depuis peu que j'ai pu la reprendre.

A propos de mon travail, on a rappelé, à l'étranger, que Wenzell avait découvert deux alcaloïdes dans le seigle ergoté, et que par conséquent l'*ergotinine* ne pouvait être que l'un des deux, l'ecboline ou l'ergotine. En outre, pour M. Dragendorff, l'ergotine n'était qu'un mélange de sa sclérérythrine et d'autres substances (qu'il ne nommait pas). A cela je répondrai :

1° En citant la description par Manassevitz de l'ergotine de Wenzell (admise encore récemment par MM. Dragendorff et Padzizowski comme étant la même chose que l'ecboline) : « Poudre à apparence de vernis, noire brunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther et le chloroforme. »

(*Jahresbericht über die Fortschritte der chemie*, *für* 1867, p. 766.)

2° En mettant sous les yeux de l'Académie des échantillons d'ergotinine cristallisée et de la belle matière colorante rouge appelée sclérérythrine par M. Dragendorff.

Or, mon ergotinine est *blanche*, *cristallisée*, *insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'éther et le chloroforme*.

3. Dans le mode opératoire que j'ai donné pour extraire l'ergotinine, il faut remplacer le chloroforme par l'éther et décolorer au charbon la solution éthérée de l'alcaloïde. Obtenue par évaporation dans le vide, l'ergotinine est spongieuse et légèrement colorée en jaune. Si on la dissout dans l'alcool et qu'on laisse évaporer lentement la solution, on l'obtient cristallisée en assez longues aiguilles, tandis qu'elles sont très-

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXXI, p. 896.

fines et souvent microscopiques quand une solution saturée à chaud les laisse déposer en se refroidissant.

4. L'ergotinine est blanche, cristallisée et fixe. A cause de la facilité avec laquelle elle se colore à l'air, il est bien difficile d'obtenir de l'ergotinine qui ne soit plus ou moins colorée, mais aussi par conséquent plus ou moins altérée. J'ai constaté en effet qu'elle absorbe assez rapidement l'oxygène en plaçant sur le mercure un tube rempli incomplétement d'une solution alcoolique d'ergotinine cristallisée.

Les solutions d'ergotinine pure sont très-fluorescentes. Un rayon lumineux marque encore sa trace dans celles au $\frac{1}{50,000}$. Ses solutions alcooliques se colorent à la lumière en un vert qui, d'abord très-clair, se fonce peu à peu et finit par passer au brun, tandis que ses solutions acides se colorent en rouge. Ce phénomène est déjà visible au bout de quelques minutes d'insolation.

L'ergotinine est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Cristallisée, elle l'est beaucoup plus difficilement. Mais altérée par l'air ou la lumière, elle a perdu en partie sa solubilité dans l'éther, tandis qu'elle l'a gardée dans l'alcool et le chloroforme.

5. La réaction de l'ergotinine est à peine alcaline. C'est une base faible qui peut, sous ce rapport, être comparée à la narcotine. Il est en effet difficile de l'obtenir combinée aux acides à l'état de sels, et elle semble plutôt se dissoudre dans certains acides organiques (l'acide acétique notamment) que s'y combiner. Une addition d'eau, l'évaporation même suffisent pour décomposer souvent les solutions de ces sels peu stables. Le chloroforme l'enlève en plus ou moins grande quantité à ses solutions acides, et chose remarquable, les acides ne peuvent plus l'enlever au chloroforme que si l'on additionne ce dernier de son volume d'éther.

Avec les acides minéraux elle forme des sels assez peu solubles et difficilement cristallisables. J'ai préparé cependant un sulfate d'ergotinine cristallisé en laissant évaporer à l'air de l'acide sulfurique étendu saturé d'ergotinine. Mais malheureusement les cristaux ainsi obtenus sont noyés dans une eau mère qui contient la plus grande partie de l'alcaloïde altéré. On les

en sépare assez facilement par des lavages à l'alcool, mais la perte en alcaloïde est considérable. L'évaporation dans le vide est trop rapide pour permettre aux cristaux de se former.

6. Ainsi que je l'ai dit dans ma première note, l'ergotinine possède toutes les réactions des alcaloïdes. Celle qui lui est particulière est la belle coloration rouge violette, puis bleue, qui se développe quand on la traite en présence d'un peu d'éther par l'acide sulfurique étendu de $\frac{1}{7}$ d'eau. La coloration rose, puis brune qu'elle prend en solution sucrée, par le même acide est aussi caractéristique.

7. Les recherches que j'ai faites me font estimer à 1 gramme environ la quantité d'ergotinine que contient 1 kil. de seigle ergoté. J'ai trouvé aussi que l'ergot n'est pas toujours de la même richesse et que le poids d'ergotinine susceptible d'en être retirée diminue beaucoup avec son ancienneté. On en comprend la raison, ainsi que de la prompte altération à l'air de la poudre de seigle ergoté, connaissant la facilité avec laquelle l'ergotinine se résinifie à l'air et à la lumière.

8. A titre de mémoire, je dirai encore qu'à la liste déjà longue des principes immédiats de l'ergot doit s'ajouter un autre corps que j'y ai aussi trouvé. C'est une matière cristalline, incolore, à odeur camphrée et volatile à la température ordinaire. Cette matière camphrée est neutre, fond à 165°, bout à 209° (non corrigé) et se sublime en cristaux étoilés. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Je rapporte la traduction que M. le professeur Jungfleisch a bien voulu faire de la préparation et de la description de l'ergotine de Wenzell dont Manassevitz avait repris l'étude.

(*Jahresbericht über die Fortschritte der chemie, für* 1867, p. 766.)

« T. Manassevitz (1) publie une analyse d'une base découverte par Wenzell comme principe immédiat du seigle ergoté
« et désignée sous le nom d'*ergotine*. Il obtient cette substance
« en précipitant l'extrait aqueux du seigle ergoté par l'acétate

(1) *Russiche Zeitschrift für pharmacie*, t. VI, p. 387.

« de plomb, traitant la liqueur filtrée et dépouillée de plomb « par le bichlorure de mercure, et précipitant par l'acide « phosphomolybdique la liqueur séparée par filtration du « précipité mercurique. La base séparée de sa combinaison « phosphomolybdique par digestion dans l'eau en présence du « carbonate de baryte reste après évaporation du liquide, sous « la forme d'une poudre à apparence de vernis, noire bru- « nâtre, soluble dans l'alcool et dans l'eau, mais insoluble « dans l'éther et le chloroforme, formant avec les acides des « sels amorphes déliquescents. De l'analyse de cette poudre « brune M. Manassevitz tire la formule $\text{Ɵ}^{30}H^{32}Az^{2}\Theta^{3}$. »

Sur le dosage des gaz dissous dans l'eau; par M. Félix Bellamy.

La connaissance de la quantité de gaz et surtout d'oxygène que contient une eau destinée aux usages domestiques constitue une donnée des plus importantes pour juger de sa valeur. Il est rare cependant que l'on en puisse tenir grand compte. En effet, si ayant rempli des flacons on attend pour opérer d'être revenu au laboratoire, le dosage de l'oxygène sera erroné, parce que ce gaz est absorbé peu à peu par la matière organique que contient toute eau; et au bout de quelques heures seulement, surtout s'il fait chaud, la perte peut déjà être considérable, à plus forte raison s'il s'est écoulé un ou plusieurs jours : l'oxygène alors peut avoir totalement disparu.

Sans doute on éviterait cette cause d'erreur en opérant sur les lieux mêmes immédiatement après puisage. Mais ce n'est pas petit embarras que de transporter au loin tous les ustensiles nécessaires à l'extraction et au dosage des gaz de l'eau. Aussi cette opération n'est-elle réellement pas praticable en dehors du laboratoire.

Je me suis demandé s'il ne serait pas possible de paralyser quelque temps au moins cette action des matières organiques sur l'oxygène et d'obtenir en conséquence un dosage exact de ce gaz, même en n'opérant qu'après plusieurs jours. Or, c'est à quoi l'on arrive d'une façon satisfaisante par l'emploi de certaines matières ajoutées dans l'eau au moment du puisage.

Les essais que j'ai entrepris à ce sujet ont été faits avec l'eau de la Vilaine prise dans la traversée de Rennes. Très-chargée de matières organiques de toute nature, dissoutes et en suspension, cette eau convient parfaitement à cette expérimentation. Aussi est-il vraisemblable que les agents qui se sont montrés efficaces avec elles le seraient au moins autant avec d'autres eaux.

Parmi les substances avec lesquelles j'ai opéré, celles qui se sont montrées les plus efficaces sont :

Au premier rang, une solution saturée d'alun, 8 à 10 centimètres cubes pour 1 litre d'eau, avec 3-5 centimètres cubes d'ammoniaque.

On peut indifféremment prendre une solution de sulfate d'alumine.

Sulfate d'alumine..........	5-6 grammes.
Eau..................	100 —

en mettre 5 centimètres cubes avec 3 à 5 centimètres cubes d'ammoniaque par litre d'eau.

2° Le sulfate de zinc.

Sulfate de zinc...........	8-10 grammes.
Eau................	100 —

5 centimètres cubes de cette solution avec 3 à 5 centimètres cubes d'ammoniaque pour 1 litre d'eau.

3° L'ammoniaque seule, 5 centimètres cubes par litre, ralentit considérablement l'absorption de l'oxygène, mais cependant n'agit pas aussi bien que les deux mélanges précédents.

L'alun seul agit moins bien que si on lui ajoute de l'ammoniaque. Le sulfate de zinc sans ammoniaque est peu efficace.

L'arséniate de soude, le phosphate d'ammoniaque ont été inertes. Peut-être auraient-ils quelque efficacité dans des eaux calcaires. Or la Vilaine ne l'est pas du tout.

L'acide phénique (5 à 15 centimètres cubes d'eau saturée d'acide phénique pour 1 litre d'eau) s'est montré aussi sans efficacité, soit qu'il soit en effet dépourvu de toute action préservatrice, soit que pendant l'ébullition de l'eau pour l'extraction des gaz il fixe l'oxygène dissous.

Comment agissent l'alun et le sulfate de zinc? Peut-être que l'alumine et l'oxyde de zinc mis en liberté par l'ammoniaque se combinent avec la matière organique et forment avec elle une laque insoluble et peu altérable. — Quant à l'ammoniaque employée seule, je ne vois pas trop comment expliquer sa manière d'agir. Il est même assez surprenant de voir un alcali arrêter l'oxydation de la matière organique par l'oxygène dissous.

Ayant convenablement réussi avec le sulfate d'alumine et le sulfate de zinc additionnés d'ammoniaque, il m'a semblé inutile d'essayer le chlorure ferrique additionné d'ammoniaque, qui d'ailleurs aurait peut-être mal rempli le but à cause de la grande facilité avec laquelle l'oxyde ferrique est réduit par la matière organique à l'état d'oxyde ferreux, lequel absorbe si aisément l'oxygène.

Voici comment l'expérience était conduite : une tourie contenait une provision d'eau dont je remplissais l'un après l'autre une série de flacons à l'émeri de 1,100 à 1,400 centimètres cubes. Dans chaque flacon je mettais la solution dont je voulais essayer l'action, et après les avoir exactement remplis, je bouchais ; le liquide était ainsi tout à fait à l'abri de l'air. Puis de temps à autre je prenais un flacon et je procédais à l'extraction des gaz comme d'habitude, par l'ébullition du liquide. L'opération se faisait dans le flacon lui-même. J'y adaptais un tube à dégagement comme à un ballon et le flacon était chauffé soit au bain d'huile, soit au bain de chlorure de calcium. Pour faciliter le départ des bulles de vapeur dans le flacon et régulariser l'ébullition, il est bon d'introduire dans celui-ci quelques tiges minces faites avec des tubes de verre étiré. Un ou deux brins de fil blanc et bouilli préalablement, attachés par un bout à un petit morceau de tube de verre comme lest, valent peut être mieux. En outre, avant que d'être mise à bouillir, l'eau était acidifiée par de l'acide sulfurique, tant pour saturer l'ammoniaque que pour décomposer les carbonates. L'ébullition du flacon était continuée assez pour amener à l'ébullition l'eau passée dans l'éprouvette et la forcer à s'expulser elle-même en grande partie.

Le tableau suivant contient cinq groupes ou séries d'expériences cités à l'appui des faits énoncés dans cette note.

Les volumes gazeux sont exprimés en centimètres cubes, ramenés à la température zéro, et à la pression de 0m,760, et calculés pour un litre d'eau.

Numéros.		Temps depuis le puisage.	Azote.	CO^2.	Oxygène	Volume total.
	1re Série. — Puisage, 2 septembre, t. = 15°.					
1	Eau naturelle.	1h.	15cc,5	12cc,5	4cc,5	32cc,5
2	—	168h. = 7j.	12 ,5	14 ,0	0 ,0	26 ,5
3	Ammoniaque.	168h. = 7j.	15 ,5	15 ,0	4 ,5	35 ,0
	2e Série. — 10 septembre, t. du laboratoire = 15°.					
4	Eau naturelle.	1h.	12cc,3	13cc,3	5cc,1	30cc,7
5	—	9j.	11 ,9	16 ,9	0 ,0	28 ,8
6	Ammoniaque.	9j.	12 ,4	11 ,9	4 ,0	28 ,3
	3e Série. — 21 septembre, t. = 15°.					
7	Eau naturelle.	1h.	13cc,9	11cc,5	5cc,8	31cc,2
8	—	24h.	13 ,1	11 ,3	4 ,4	28 ,8
9	—	48h.	13 ,1	13 ,7	9 ,9	29 ,7
10	—	135h.	13 ,2	14 ,3	1 ,9	29 ,4
11	Ammoniaque.	120h. = 5j.	12 ,7	11 ,2	5 ,5	29 ,4
12	—	8j.	12 ,9	12 ,0	5 ,3	30 ,2
13	Solution saturée d'acide phénique { 15 cent. cubes.	11j.	12 ,1	10 ,9	2 ,0	25 ,0
14	Solution saturée d'acide phénique { 5.	12j.	12 ,9	14 ,0	0 ,0	26 ,9
15	Solution saturée d'acide phénique { 10 + ammon. 5cc.	12j.	13 ,7	12 ,2	5 ,0	30 ,9
	4e Série. — 7 octobre, t. = 12°					
16	Eau naturelle.	1h.	14cc,1	11cc,6	5cc,6	31cc,3
17	—	17h.	14 ,5	11 ,8	4 ,5	30 ,8
18	Alun + ammoniaque.	120h, = 5j.	13 ,6	11 ,8	5 ,4	30 ,8
19	—	7j.	14 ,6	11 ,7	5 ,6	31 ,3
20	—	8j.	14 ,2	11 ,7	5 ,4	31 ,3
21	Alun seul.	8j.	14 ,1	11 ,9	4 ,9	30 ,9
	5e Série. — 2 novembre, t. du laboratoire = 10°.					
22	Eau naturelle.	1h.	15cc,3	13cc,1	5cc,8	34cc,2
23	Alun + ammoniaque.	72h. 3j.	15 ,3	11 ,8	6 ,3	33 ,4
24	Sulfate de zinc + ammoniaque.	120h. 5j.	15 ,3	12 ,1	5 ,8	33 ,2
25	Alun + ammoniaque.	144h. 6j.	14 ,9	10 ,9	6 ,3	32 ,1
26	—	168h. 7j.	15 ,1	10 ,9	5 ,9	31 ,9
27	Sulfate de zinc + ammoniaque.	233h. 9j.17h	15 ,0	10 ,0	5 ,9	30 ,9
28	Alun + ammoniaque.	240h. 10j.	15 ,6	11 ,8	5 ,6	33 ,0
29	Eau naturelle.	257h. 10j.3/4	15 ,2	13 ,9	2 ,6	31 ,7
30	Alun + ammoniaque.	350h. 14j.1/2	15 ,3	10 ,6	5 ,9	31 ,8
31	Sulfate de zinc + ammoniaque.	400h. 16j.1/2	15 ,1	11 ,5	6 ,0	32 ,6
32	Alun (10cc) + ammoniaque 3cc.	424h. 17j.1/2	15 ,4	11 ,6	6 ,0	33 ,0

L'examen de ce tableau montre que : 1° si l'on conserve dans des flacons bouchés de l'eau chargée de matières organiques, l'oxygène disparaît peu à peu et au bout de quelques jours il n'en reste plus. Pendant que l'oxygène diminue, le gaz carbonique en général va en augmentant.

2° Dans l'eau additionnée d'alun et d'ammoniaque, même après-dix-huit jours, la proportion d'oxygène a été trouvée la même qu'au moment du puisage, tandis qu'au bout de onze jours dans l'eau naturelle elle avait diminué de plus de moitié. Exp. 22, 29, 32.

Je dois faire une remarque. La température de la chambre où les flacons étaient déposés en attendant le moment d'être soumis à l'ébullition était de 15° durant les 1re, 2e et 3e séries d'expériences (mois de septembre), de 12° environ, durant la 4e (octobre); de 10° environ pendant la 5e (novembre). — Je ne doute point que l'abaissement de la température pendant ces dernières expériences n'ait grandement contribué à l'inertie de la matière organique et à la conservation de l'oxygène.

Conclusion. — Lors donc qu'il ne sera pas possible de procéder à l'extraction des gaz immédiatement après le puisage de l'eau, la pratique suivante m'a semblé avantageuse : remplir de l'eau à essayer un flacon à l'émeri d'un litre et demi à deux litres, y ajouter 8 à 10 centimètres cubes de solution de sulfate d'alumine à 6 p. 100, et en plus, 5 à 6 centimètres cubes d'ammoniaque pure (sans carbonate). — Puis le moment d'opérer étant arrivé, on transvase rapidement le liquide dans un ballon de 1,200 à 1,300 centimètres cubes, en évitant d'y faire passer le dépôt d'alumine qui contient beaucoup de matière organique. On acidifie par addition de suffisante quantité d'acide sulfurique et l'on procède à l'ébullition comme de coutume.

Lorsque la saison n'est pas très-chaude, on peut compter que même avec une eau très-chargée de matières organiques, après un laps de quinze à vingt jours, la perte d'oxygène ne sera pas considérable. Mais il sera toujours prudent d'opérer le plus tôt possible.

En opérant ainsi, il m'est arrivé quelquefois de trouver plus d'oxygène au bout de cinq, huit, dix jours, que dans l'eau naturelle bouillie aussitôt après puisage. Cela s'explique aisément.

Dans l'eau naturelle, la matière organique pendant l'ébullition se combine à l'oxygène et le fixe; — tandis qu'en séparant le dépôt d'alumine, on se débarrasse en même temps de la majeure partie de cette matière organique qui s'y trouve alliée, et l'on diminue par cela même la cause de la disparition de l'oxygène.

Contribution à l'analyse volumétrique; par M. G. Fleury.

Dosage de l'acide sulfurique. — La méthode hydrotimétrique, imaginée par MM. Boutron et Boudet, fournit un procédé pour doser ce corps. La présence des carbonates alcalins, dans l'eau analysée et la trop grande concentration de la solution barytique employée pour décomposer les sulfates rendent nécessaires, selon moi, les modifications suivantes :

On prépare une solution d'azotate de baryte telle que 1 centimètre cube représente 1° de l'hydrotimètre ($0^{gr},107$ de sel pour 1 litre d'eau). Un volume déterminé de l'eau à examiner est soumis à l'ébullition pendant quelque temps, et l'on observe la réaction de la liqueur à l'aide d'un peu de papier réactif; s'il y a des carbonates alcalins en solution, il faut les détruire au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, après quoi l'on chauffe encore pour chasser l'acide carbonique. La liqueur étant refroidie, on rétablit le volume primitif.

L'opérateur filtre ensuite 40 centimètres cubes de ce liquide sur une éprouvette graduée et y ajoute un nombre de centimètres cubes de solution barytique au moins égal au degré hydrotimétrique de l'eau bouillie, lequel a été déterminé d'autre part : soit 16° ce titre hydrotimétrique. Après avoir ajouté 16 centimètres cubes de solution barytique, on complète le volume de 80 centimètres cubes, et l'on mélange. La liqueur ainsi obtenue devrait marquer 16° hydrotimétriques, s'il n'y avait pas formation de précipité. Après le dépôt du sulfate de baryte et une filtration qui ne doit pas être immédiate, on titre la liqueur : soit 10° son titre. On en conclut qu'il y a eu diminution de 6°, ce qui correspond à l'existence de $6 + 0^{gr},0082$

d'acide sulfurique dans 1 litre de la liqueur qui a été titrée en dernier lieu. Mais celle-ci renferme 1/2 volume de l'eau à analyser ; donc, dans 1 litre de celle-ci, il y a 2 + 6 + 0^{gr},0082 d'acide sulfurique anhydre.

Dosage de la magnésie. — Après avoir précipité la chaux comme à l'ordinaire, on détruit l'excès d'oxalate d'ammoniaque employé en faisant bouillir la liqueur avec de l'acide sulfurique; puis on introduit cette liqueur dans une éprouvette graduée. On y ajoute un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique, puis une quantité connue d'acide phosphorique (à l'état de phosphate de soude titré), de telle sorte qu'après la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien il reste au moins 0^{gr},1 d'acide phosphorique en solution. On amène la liqueur à un volume déterminé, par exemple 40 centimètres cubes.

Après douze heures de repos, on puise à l'aide d'une pipette jaugée une quantité convenable de liqueur claire, 20 ou 30 centimètres cubes; il est bon que ce volume contienne environ 0^{gr},1 d'acide phosphorique. Cet acide est ensuite dosé volumétriquement par l'azotate d'urane, avec les précautions indiquées par M. Joulie. Par le calcul on rapporte au volume total contenu dans l'éprouvette la quantité trouvée, et en la comparant au poids d'acide renfermé dans le phosphate de soude, on trouve un déficit ; cette différence représente l'acide phosphorique précipité. Connaissant la composition du phosphate ammoniaco-magnésien, on en déduit la quantité de magnésie.

Remarquons que si la presque totalité de l'acide phosphorique était précipitée, il serait très-facile de recueillir le précipité, et après un lavage suffisant, de le dissoudre dans l'acide acétique pour doser dans la liqueur l'acide phosphorique.

Ce procédé permet d'évaluer de très-petites quantités de magnésie, qu'il eût été difficile de faire passer sans perte dans un creuset.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Note au sujet de l'expérience du Dr Bastian relative à l'urine neutralisée par la potasse; par M. PASTEUR.

Cette expérience consiste, comme on le sait, à porter de l'urine acide normale à l'ébullition, puis une solution de potasse (en volume dosé pour la neutralisation du volume d'urine employé) est également portée à l'ébullition; après refroidissement, les deux liquides sont mélangés, et le mélange placé dans une étuve à 50°. Le Dr Bastian obtient alors, dans un intervalle de deux ou trois jours, certaines espèces de bactéries dans le liquide. Sa conclusion est qu'il a trouvé les conditions physico-chimiques de la génération spontanée de ces organismes inférieurs.

Cette expérience comporte trois causes d'erreur. Les germes peuvent venir de l'urine; l'ébullition à 100° ne suffit pas pour priver de vie les germes de certaines bactéries, quand l'urine est neutre, légèrement alcaline ou faiblement acide.

Les germes peuvent venir de la solution de potasse, germes apportés par l'eau qui a servi à faire la dissolution et qui ne sont pas détruits à la température de 100°.

La troisième cause d'erreur peut être fournie par les vases dont on se sert. Puisqu'il est démontré aujourd'hui par les expériences que j'ai publiées en collaboration avec M. Joubert, le 29 janvier dernier, que les eaux qui sortent du sol à l'état de source et qui sont prises à la source même sont les seules qui ne contiennent pas de germes de bactéries, il en résulte que tout vase de verre lavé avec l'eau d'un laboratoire quelconque est recouvert de germes que cette eau a abandonnés, pendant que le vase était mis à égoutter et à sécher après son lavage. J'ajoute que nous avons démontré, en outre, que, parmi ces germes, il en est qui peuvent supporter à l'état sec une température de 120 à 130° pendant plusieurs minutes et 100° au moins à l'état humide.

M. Bastian se sert toujours d'une urine normale, sensiblement acide, et il ne repousse pas l'emploi d'une dissolution de potasse chauffée à 110 et 120° pendant plusieurs minutes; en conséquence, les deux premières causes d'erreur que je viens de mentionner sont complétement écartées. Reste la troisième, à laquelle M. Bastian n'a point songé, c'est du moins ce qu'il m'a dit itérativement.

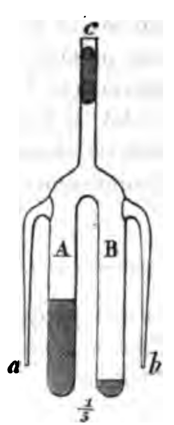
M. le Dr Bastian doit donc obtenir des bactéries, puisqu'il en apporte par les vases. Il pourrait ne pas voir apparaître ces organismes, soit dans le cas où il se servirait, à son insu, de vases qui n'auraient pas été lavés depuis qu'ils sont sortis de la verrerie où ils ont été fabriqués, soit quand, par les circonstances mêmes des manipulations de son expérience, il ferait périr, à son insu encore, tous les germes qui sont à la surface de ses vases. M. le Dr Bastian a bien voulu me confier, en effet, que son expérience, telle qu'il l'a faite, tantôt donne des bactéries, tantôt n'en donne pas, ce qui suffit, suivant moi, pour infirmer la conclusion qu'il a déduite de ses expériences. Toute cause d'erreur bénéficie, en effet, au résultat de son expérience. Dans ces sortes d'études, le résultat positif est celui qui ne donne pas d'organismes, et le résultat négatif est celui où l'on en rencontre.

Voici la suite des opérations par lesquelles j'ai passé successivement pour reproduire l'expérience du Dr Bastian, en présence de MM. Dumas, Boussingault et Milne-Edwards. En opérant comme je vais le dire, l'expérience réussit cent fois sur cent, mille fois sur mille, c'est-à-dire que jamais elle ne donne des bactéries.

Recueillir l'urine dans un vase qui a été flambé et qu'on a bouché avec un tampon de coton pendant son refroidissement.

40 à 50 centimètres cubes d'urine sont portés dans l'eau bouillante pendant dix minutes.

Prendre le titre acide de cette urine après son refroidissement. Introduire dans le tube à deux effilures, de la forme ci-jointe et flambé, un volume connu de solution de potasse correspondant à 15 centimètres cubes de l'urine dont l'acidité a été dosée.



Fermer le tube à deux effilures au-dessus du tampon de coton *c* avec la lampe d'émailleur.

Porter ce tube dans le bain de chlorure de calcium à 110° pendant dix minutes. Laisser refroidir et laver le tube extérieurement pour enlever le chlorure de calcium adhérent.

Couper le haut de la branche du tube *c* au-dessus du coton. Aspirer 17 à 18 centimètres cubes d'urine dans la branche ne contenant pas la potasse B.

Plonger dans l'eau bouillante à 100° pendant dix minutes. Laisser refroidir.

Faire passer 15 centimètres cubes de l'urine dans la branche à potasse A; il reste ainsi 2 à 3 centimètres cubes d'urine non mélangée à la potasse et qui servent de témoin, afin de savoir si l'urine a bien été stérilisée par la température qu'on lui a fait subir; je le répète, ceci arrive toujours pour l'urine ayant une acidité convenable.

Porter le tube dans une étuve à 50°.

Résultat : jamais d'organismes formés.

On se rappelle qu'une commission composée de MM. Dumas, Milne-Edwards et Boussingault (remplacé plus tard par M. Van Thiegem) a été chargée par l'Académie des sciences de juger le débat qui s'est élevé entre M. Pasteur et le Dr Bastian, de Londres. Celui-ci avait affirmé que de l'urine portée à l'ébullition et à laquelle on ajoute une solution de potasse chauffée

à 110 et 120° pendant au moins vingt minutes, contient des bactéries. M. Bastian s'est présenté devant les commissaires; il a demandé que leur examen se bornât au point en discussion entre M. Pasteur et lui, et qu'on n'eût pas la liberté de varier les expériences. Mais on assure que cette condition n'a pas été acceptée par la commission et que par conséquent elle ne fera pas de rapport. P.

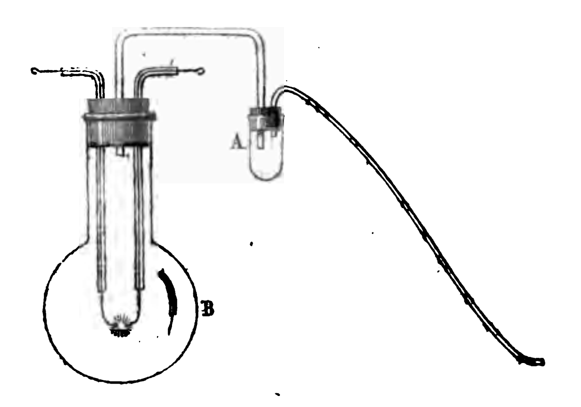
Décomposition des substances organiques liquides par l'étincelle électrique, avec production des carbures d'hydrogène fondamentaux; par M. P. TRUCHOT.

En méditant les travaux de M. Berthelot sur la formation des carbures d'hydrogène, j'ai été frappé de cette conclusion à laquelle arrive, entre autres, l'éminent chimiste, à savoir que, dans la décomposition pyrogénée des substances organiques, « une première analyse, presque ultime, tend à ramener les « principes originels à l'état des quatre carbures fondamen- « taux acétylène, éthylène, méthyle et formène, $(C^2H)^2$, « $(C^2H^2)^2$, $(C^2H^3)^2$ et C^2H^4, lesquels se recombinent aussitôt « pour former par synthèse tout le système des carbures « pyrogénés. »

J'ai essayé de donner une nouvelle démonstration expérimentale de ce fait si intéressant, en produisant les carbures fondamentaux dans des conditions où ils ne peuvent se recombiner pendant l'instant qui suit leur formation : je demande à l'Académie la permission de lui soumettre mes premières expériences sur ce sujet.

A l'aide d'une bobine d'induction, on fait passer une série d'étincelles électriques dans l'*intérieur* d'une substance organique *liquide*, par exemple un carbure d'hydrogène, de l'éther, etc., et cela au moyen de la disposition suivante:

Un ballon B, qui contient le liquide, est fermé par un bouchon percé de trois trous; deux d'entre eux donnent passage à des tubes de verre capillaires, contenant des fils de platine pour produire l'étincelle dans le sein du liquide; le troisième reçoit un tube abducteur.



Lorsque les étincelles jaillissent, un gaz se dégage, plus ou moins abondant suivant la nature du liquide ; il est recueilli sur le mercure ; chaque bulle qui prend naissance s'élève aussitôt dans le liquide et est immédiatement soustraite à l'action de la chaleur produite par l'étincelle : ce sont là les conditions recherchées pour que les carbures fondamentaux, s'ils se produisent réellement, ne puissent se recombiner ensuite, comme cela arrive lorsqu'un mélange de gaz ou une vapeur traverse un tube chauffé au rouge.

Il y a toutefois une précaution à indiquer. Comme les gaz produits par cette dissociation du liquide pourraient se dissoudre dans celui-ci et être ensuite soumis à l'action de l'étincelle, on chauffe le liquide à une température voisine de son point d'ébullition, et, d'autre part, pour ne pas introduire trop de vapeur dans le gaz recueilli, on interpose sur le trajet de ce gaz un tube A, refroidi au besoin, pour condenser cette vapeur. Le liquide obtenu en A est lui-même chauffé à la fin de l'opération, pour en extraire le gaz qu'il a pu dissoudre.

Les liquides très-volatils comme l'hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$, l'amylène $C^{10}H^{10}$, l'éther $C^{8}C^{10}O^{2}$, donnent une assez grande quantité de gaz, un litre par exemple en une heure ; ceux qui sont plus fixes en donnent moins. Le mélange gazeux obtenu a été analysé par les méthodes indiquées depuis longtemps et résumées tout récemment par M. Berthelot. La vapeur du li-

quide mis en expérience a été enlevée par des absorbants, soit au début, soit dans le cours de l'analyse.

Dans tous les cas examinés, j'ai obtenu de l'acétylène, $(C^2H)^2$ ou C^4H^2; de l'éthylène, $(C^2H^2)^2$ ou C^4H^4; du formène, C^2H^4, et de l'hydrogène, sans autres carbures plus condensés, c'est-à-dire contenant plus de 4 équivalents de carbone. Le formène était probablement mélangé d'une certaine quantité d'hydrure d'éthylène (méthyle), $(C^2H^3)^2$ ou C^4H^6, le quatrième carbure fondamental de M. Berthelot. Je n'oserais cependant l'affirmer, bien que j'aie quelque raison de l'admettre à la suite d'analyses basées sur l'emploi de l'alcool absolu comme absorbant. Je compte revenir sur ce point et décider la question en opérant sur de grandes quantités de gaz.

Les carbures forméniques (extraits des pétroles), qui sont des carbures saturés, ne fournissent aucun dépôt de charbon pendant la décomposition, si l'on a soin de chauffer le liquide comme il a été dit. L'amylène donne une faible trace de carbone. Mais les carbures qui sont loin d'être saturés, comme l'essence de térébenthine et surtout les carbures benziniques, la benzine et le toluène, produisent, comme il fallait s'y attendre, un dépôt de carbone, en outre des carbures fondamentaux. Les substances oxygénées, comme l'alcool, l'éther, les aldéhydes, ne donnent pas trace de charbon; mais, outre les carbures simples, on obtient de l'oxyde de carbone, sans acide carbonique ni vapeur d'eau.

Bien des questions se sont présentées à la suite de ces essais : j'espère pouvoir en résoudre quelques-unes prochainement.

Influence qu'exerce une action mécanique sur la production de divers hydrates dans les solutions aqueuses sursaturées; par M. D. Gernez.

En étudiant la manière dont se comportent les diverses solutions concentrées susceptibles de déposer plusieurs hydrates différents au contact de germes cristallins et qui donnent des cristaux sous l'influence d'une action mécanique, j'ai reconnu que les phénomènes se rattachent aux trois cas suivants :

1° *Il se produit des cristaux du sel le moins hydraté.* — C'est le cas bien connu présenté par le sulfate de soude dont les solutions sursaturées limpides et très-concentrées abandonnent par frottement au-dessous de 8° une abondante cristallisation de l'hydrate à 7HO. Le chromate de soude se comporte de la même manière et ses solutions très-concentrées donnent par frottement, à une température voisine de zéro, des cristaux de l'hydrate à 4HO, etc.

Je dois signaler une cause d'erreur qu'il convient d'éliminer dans l'étude de ce phénomène; elle est relative à l'influence qu'exerce le sel anhydre sur les solutions très-concentrées, dans lesquelles il provoque le plus souvent la formation lente des cristaux du sel le moins hydraté. Il importe d'éviter par une filtration préalable un dépôt de sel anhydre, sinon il pourrait arriver qu'en essayant l'influence du frottement on disséminât dans tout le liquide des parcelles de ce dépôt qui donneraient lieu aux cristaux du sel le moins hydraté.

2° *Il se produit des cristaux du sel le plus hydraté dans les solutions où cependant on peut faire naître l'autre hydrate par le contact d'un germe cristallin.* — Ce cas se présente par exemple avec l'acétate de soude. Pour l'observer, on introduit dans un tube fermé à un bout des cristaux d'acétate de soude ordinaire à 6HO; on chauffe jusqu'à l'ébullition pour éliminer une petite quantité d'eau, puis on refroidit le tube après l'avoir bouché et on l'agite de temps en temps pour empêcher la formation par refroidissement superficiel des cristaux de l'hydrate à 3HO. On obtient ainsi un liquide qui peut être facilement amené à la température de la glace fondante sans cristalliser. Dans ces conditions il peut donner, sous l'influence d'un germe cristallin, l'un ou l'autre des deux hydrates et, par un refroidissement rapide, il produirait l'hydrate à 3HO; mais vient-on à y introduire une tige rigide, puis à exercer un léger frottement contre les parois, on détermine immédiatement la solidification du liquide à partir de la ligne des points frottés et avec d'autant plus de facilité que la concentration du liquide est plus grande. Les cristaux ainsi formés sont ceux de l'hydrate ordinaire à 6HO : le liquide se comporte donc comme si les cristaux d'acétate de soude ordinaire étaient à l'état de surfusion.

3° *On peut obtenir suivant l'intensité de l'action mécanique l'un ou l'autre des hydrates.* — J'ai observé ce troisième cas dans les solutions concentrées de chlorure de calcium qui peuvent donner par frottement d'abord le sel le moins hydraté, puis le sel le plus hydraté. Voici comment on peut obtenir ce résultat : on fond, dans un tube fermé à une extrémité, des cristaux de chlorure de calcium ordinaire à 6HO et l'on amène le liquide à l'ébullition pour chasser une petite quantité d'eau. On bouche l'orifice du tube et on laisse lentement refroidir le liquide en l'agitant de temps en temps, pour éviter la reproduction spontanée des cristaux à 4HO qui se formeraient par évaporation à sa surface. On amène ainsi la solution à 15°, et, après avoir constaté qu'elle est bien limpide, on y introduit une tige rigide, une longue aiguille d'acier, par exemple ; on en frotte très-légèrement la pointe contre un point de la paroi baigné par le liquide, et l'on voit naître aussitôt des cristaux de chlorure de calcium à 4HO, qui se développent lentement avec dégagement de chaleur et envahissent tout le liquide sous forme de longues aiguilles feutrées. On attend que la masse ait repris la température ambiante de 15° et l'on frotte alors un peu vivement le fond du tube en déplaçant l'aiguille, et il se produit immédiatement le long des points frottés des cristaux qui grandissent plus vite que les précédents en dégageant une nouvelle quantité de chaleur, et solidifient bientôt le reste du liquide. C'est le chlorure de calcium à 6HO qui se forme ainsi après l'autre hydrate, si la première action mécanique a été très-faible ; mais, dans le cas où l'on exerce dès le début une friction énergique, on n'observe que le second phénomène, car les cristaux à 6HO, se produisant beaucoup plus rapidement et en plus grande abondance que les autres, masquent évidemment la formation de ces derniers dans le cas où ils auraient commencé à se développer.

Dissociation de l'acide iodhydrique gazeux en présence d'un excès de l'un des éléments ; par M. Lemoine. —Dans une précédente note (voir ce recueil, t. XXVI, p. 253), M. Lemoine a étudié l'équilibre chimique qui s'établit avec

l'hydrogène et la vapeur d'iode pris à équivalents egaux. Mais que devient cet équilibre chimique dans la dissociation, lorsque l'un des éléments est en excès? L'auteur a cherché à préciser cette *action de masse* en se plaçant dans les mêmes conditions que pour ses premières expériences. Il a opéré à la température de 440° et le refroidissement a toujours été brusque. Sur une même quantité d'hydrogène, on faisait agir successivement 1, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ de son équivalent d'iode à de fortes et à de faibles pressions (2^{atm},3 et 0^{atm},5 d'hydrogène à 440°). Dans le cas des pressions fortes on trouve :

Rapports du nombre d'équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de HI dissocié à HI possible.	Rapport de HI persistant à HI possible.
1,000.	0,24.	0,76
0,784.	0,17.	0,83
0,527.	0,14.	0,86
0,258.	0,12.	0,88

Le résultat le plus important est la stabilité qu'un excès d'un des éléments donne à la combinaison : en mélangeant de l'acide iodhydrique avec des quantités croissantes d'hydrogène, la quantité d'acide iodhydrique dissociée diminuerait d'environ moitié. Cependant le caractère de la dissociation semble toujours subsister, puisque pour une quantité constante d'hydrogène il y a encore 0,10 à 0,12 d'acide iodhydrique décomposé en prenant une quantité infiniment petite d'iode.

En résumé, l'*action de masse* donne une stabilité considérable aux corps composés dans la période de dissociation.

Cette influence de la masse dans la dissociation des gaz concorde avec plusieurs faits analogues. Ainsi Dulong a montré qu'un excès de carbonate de soude décompose les sels insolubles, et M. Malaguti a précisé les conditions de l'équilibre. M. Wurtz, en déterminant la densité de vapeur du perchlorure de phosphore en présence d'un excès des éléments ($PhCl^3$), a reconnu que la dissociation devient beaucoup moindre. Des résultats semblables ont été obtenus par M. Berthelot dans l'action des alcools sur les éthers, par M. Friedel dans celle de l'oxyde de méthyle sur l'acide chlorhydrique.

Sur la fixation du tannin par les tissus végétaux; par M. Müntz. — Certains tissus animaux, plus spécialement le

derme, ont la propriété d'absorber le tannin dissous dans l'eau et de former de véritables combinaisons qui opposent une grande résistance aux agents de destruction. C'est ainsi que la peau des mammifères est transformée en cuir. Les tissus végétaux azotés jouissent de la même propriété et sont aptes à subir un véritable tannage, lorsqu'on les met en contact avec une dissolution de tannin. Le tissu des champignons prend ainsi une consistance plus grande qui en fait une sorte de cuir.

Un mycelium de *Penicillium glaucum* a été immergé dans une dissolution de tannin pur; au moyen du chloroforme on a arrêté toutes les manifestations vitales. Au bout de quinze jours, aucune trace de tannin n'existait plus dans la dissolution.

Cependant, lorsque ce champignon vit et se développe dans le sein de la dissolution de tannin, le tannage n'a pas lieu. Le tissu vivant dédouble le tannin en acide gallique et glucose, le tissu mort se borne à le fixer à l'état de combinaison insoluble.

Les agarics, les bolets, etc., placés dans une dissolution de tannin, en présence du chloroforme, se tannent également en acquérant la nuance jaune du cuir et une consistance plus ferme. Dans une expérience, ces champignons ont absorbé au bout de trois mois 86 p. 100 de tissu insoluble.

Tous les tissus végétaux azotés, comme les graines, fixent le tannin. Ainsi l'auteur a constaté dans une expérience que les haricots avaient absorbé, dans l'espace de trois mois, 17,2 p. 100 de tannin.

De quelques acides monochlorés de la série acrylique; par M. Demarçay. — Ces acides se préparent en faisant réagir une molécule de perchlorure de phosphore sur les éthers acétylacétiques substitués. Il se produit une vive effervescence et il se dégage de l'acide chlorhydrique, sans que la masse se colore notablement. Pour terminer la réaction, on est obligé de chauffer; à ce moment il se produit une coloration rouge.

La réaction une fois terminée, on ajoute de l'eau pour détruire l'oxychlorure de phosphore. Il se précipite alors une huile qui est l'éther de l'acide monochloré mêlé à des traces plus ou moins abondantes d'acide libre. On saponifie par la potasse alcoolique l'éther formé, on chasse au bain-marie l'al-

cool de la dissolution aqueuse du sel, et l'on décompose cette dernière par l'acide chlorhydrique. Il se précipite alors une huile brune qui est l'acide impur. On peut, en général, purifier cet acide par distillation avec la vapeur d'eau.

L'acide *méthylcrotonique monochloré*, qui dérive de l'éther acétylméthylacétique, ainsi obtenu, cristallise dans le récipient refroidi. Il fond à 67° et bout, en se décomposant à peine, à 209-210°. Il est assez soluble dans l'eau bouillante qui le laisse cristalliser par refroidissement en lamelles étroites de 4 à 5 centimètres de longueur. Son éther éthylique bout vers 178-180°.

L'acide méthylcrotonique monochloré est attaqué à une douce chaleur par l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide chlorhydrique. Le brome l'attaque lentement en dégageant de l'acide bromhydrique; sous l'influence des alcalis à 140°, il se dédouble nettement en acide carbonique et butylène monochloré.

L'acide *éthylcrotonique monochloré* préparé par l'éther acétyléthylacétique fond à 74-75°, et ne bout pas sans décomposition. Ce qui passe par la distillation contient un corps neutre d'odeur semblable à celle du butylène monochloré.

L'acide *isopropylcrotonique monochloré* n'a pu être obtenu qu'à l'état liquide. Il cristallise vers-25°. L'acide liquide se présente sous la forme d'une huile épaisse, d'odeur faible et non distillable sans décomposition.

L'acide *propylcrotonique monochloré* a l'aspect d'une huile fluide d'odeur repoussante, décomposable par distillation et qui ne se sodifie pas à — 28°. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Décomposition de l'iodure de potassium par la lumière et l'acide carbonique de l'air; par M. BATTANDIER (1).

Pour bien m'assurer que c'étaient les rayons lumineux et

(1) Voir le numéro d'août 1876.

non les rayons calorifiques qui agissaient, j'ai exposé au soleil et dans l'air une solution d'iodure de potassium :

1° Dans un flacon blanc recouvert d'un enduit de noir de fumée; 2° dans un flaçon jaune; 3° dans un flacon bleu; 4° dans un flacon blanc. Dans les numéros 1 et 2 il n'y a pas eu de décomposition, il y en a eu une légère dans le numéro 3 et une très-marquée dans le numéro 4.

La même solution exposée à l'ombre et en présence de l'acide carbonique, à une température de 70° centigrades, ne s'est pas altérée.

Selon M. Vidau, la décomposition a lieu dans une solution saturée contenant un excès de potasse caustique. J'ai répété bien des fois sans succès cette expérience, ce qui me porterait à croire que la décomposition observée par M. Vidau se rapportait à quelque cause exceptionnelle.

J'ai cherché s'il se produisait de l'oxyde de carbone ou des carbures d'hydrogène; je n'ai rien trouvé. Je crois que l'acide carbonique déplace simplement l'acide iodhydrique, lequel est décomposé au fur et à mesure par la lumière.

J'ai fait beaucoup d'essais pour reconnaître si la lumière pouvait servir d'auxiliaire à d'autres acides pour déplacer soit l'acide iodhydrique, soit l'acide bromhydrique, mais sans succès.

Une solution alcoolique d'iodure de potassium jaunit comme une solution aqueuse dans les mêmes conditions. Les iodures de sodium, baryum, calcium se comportent comme l'iodure de potassium; toutefois, bien que ces composés soient très-instables, l'action m'a paru moins vive. L'iodure de cadmium n'est pas attaqué, celui de zinc ne l'est pas sensiblement.

La bile bleue; par M. A. Andouard, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Nantes.

Vers la fin de l'année dernière, une femme âgée, atteinte d'hémiplégie depuis plusieurs mois, mourait presque subitement, dans la commune de Saint-Lyphard (Loire-Inférieure), après avoir vomi à plusieurs reprises un liquide d'une couleur

bleue intense. La rumeur publique accusa aussitôt le mari de cette femme de l'avoir empoisonnée avec un sel de cuivre. La justice, immédiatement informée, pensant que la coloration des vomissements confirmait ce soupçon, ordonna une expertise chimique dont je fus chargé.

Les objets soumis à l'analyse se composaient de cinq grands draps de toile de chanvre, dont trois étaient, dans une de leurs moitiés, littéralement couverts de larges taches d'une teinte variant du bleu de ciel à l'indigo.

Guidé par l'instruction judiciaire, je procédai d'abord à la recherche du cuivre dans les taches. Mais je ne tardai pas à être convaincu que ce métal n'y existait pas. L'incinération de plusieurs fragments de toile maculés me fournit un résidu alcalin légèrement calcaire et ferrugineux dans lequel il me fut impossible de trouver la moindre trace de cuivre.

D'un autre côté, le microscope ne révélait dans les taches la présence d'aucun organisme inférieur, susceptible d'expliquer leur coloration. Je supposai alors que je me trouvais en présence d'une sécrétion pathologique, qui pouvait être de la bile, dont le pigment normal serait altéré. Cette hypothèse s'est trouvée complétement justifiée.

Pour la vérifier, j'ai traité par l'eau distillée bouillante un certain nombre de taches. La liqueur, préalablement filtrée, a été réduite à un petit volume, par évaporation au bain-marie. En faisant agir, sur ce liquide, l'acide azotique nitreux, il a pris de suite une teinte violacée, passant rapidement au rouge, puis au jaune, comme l'aurait fait la biliverdine placée dans les mêmes conditions. Le reste du liquide a été évaporé à siccité. Le résidu, traité par l'alcool concentré, fournit une liqueur bleuâtre, qui est également évaporée à sec, après filtration. Enfin ce deuxième produit, dissous dans l'eau distillée, est divisé en deux parties. L'une de ces parties donne, avec le réactif de Pettenkoffer, la coloration rouge vif caractéristique des acides biliaires. L'autre, chauffé avec du permanganate de potassium jusqu'à cessation d'action, produit avec le chlorure de barynm un précipité notable de sulfate de ce métal, attestant la présence du soufre, que les essais précédents m'autorisent à regarder comme dérivé de l'acide taurocholique.

Cette dernière preuve acquise, le doute n'était plus possible: les vomissements, exempts de cuivre, étaient formés de bile modifiée dans sa couleur par une influence indéterminée. Il me restait à préciser les caractères chimiques de cette bile anormale. Malheureusement je ne possédais pas assez de substance pour pouvoir en extraire le pigment à l'état de pureté. J'ai dû me borner à expérimenter sur le produit de l'évaporation de la solution aqueuse. Voici ce que j'ai constaté :

Le pigment contenu dans ce produit est très-soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'alcool; il ne se dissout ni dans l'éther, ni dans le chloroforme, l'alcool amylique ou la benzine de pétrole.

La solution aqueuse, suffisamment chargée, est d'un beau bleu, avec une fluorescence rouge marquée. Elle est neutre au tournesol sensible. Examinée au spectroscope, elle présente une bande d'absorption assez large, mais un peu confuse, située entre les raies C et D de Fraunhofer. Cette bande acquiert une netteté très-grande par l'addition au liquide d'une trace d'un acide minéral et particulièrement d'acide chlorhydrique. Les acides sulfurique et chlorhydrique n'ont de pouvoir dissolvant ni à froid, ni à chaud, sur le pigment bleu. En outre, ils n'altèrent pas sa solution aqueuse, même par une courte ébullition. L'acide azotique pur ne le dissout pas non plus à froid; mais le contraire se produit dès qu'on élève la température du mélange, qui prend alors une teinte jaune feuille morte. Le même acide, légèrement nitreux, ajouté à la solution aqueuse, fait passer sa couleur au violet, puis au rouge et presque aussitôt au jaune pâle. Pour obtenir cette réaction dans toute son intégrité, il a fallu employer de l'acide très-peu chargé de produits nitreux. Avec de l'ammoniaque, même très-diluée, on dissout aisément le pigment bleu; mais sa couleur se change en même temps en une teinte d'un jaune peu accentué. Les hydrates de sodium et de potassium agissent de la même manière et avec la même rapidité. Enfin le produit bleu, mis en contact avec de l'éther additionné d'acide chlorhydrique, s'est dissous à froid en trente-six heures, en prenant la nuance paille de ses solutions alcalines.

En résumé, par sa fluorescence et par la bande d'absorption

qu'il offre au spectroscope, ce pigment se rapproche des produits d'oxydation de la bilirubine et de la biliverdine obtenus par Jaffé et par Stokvis et désignés par ce dernier sous les noms de *choléverdine*, puis de *cholécyanine*. Mais toutes ses autres propriétés établissent une affinité plus intime avec le pigment isolé par M. Ritter de la bile de l'homme, et retrouvé par lui dans celles du bœuf, du mouton, du porc, du chien et du chat.

Ce fait de la coloration bleue n'a pas été souvent signalé, que je sache. Les premiers médecins l'ont connu, et les chimistes et les physiologistes modernes en ont cité plusieurs cas. Mais la plupart de leurs observations se rapportent à des animaux (1). Plusieurs de mes collègues l'ont noté dans leur pratique médicale. MM. Delamare et Raingeard ont vu des vomissements de bile d'un bleu foncé se produire pendant la grossesse. M. Laennec a également été témoin du même accident, chez un commis voyageur qui n'observait pas scrupuleusement les lois de la tempérance. Le phénomène, sans être commun, n'est donc peut-être pas rare; mais il ne semble pas avoir eu le privilège de fixer l'attention des cliniciens. C'est ce qui m'a engagé à publier le fait que je viens de résumer, malgré l'insuffisance

(1) *Galien*. Quand les animaux chauds ont à supporter la faim ou la soif, leur bile prend une couleur noirâtre qui se rapproche quelquefois du vert-de-gris, d'autres fois du *bleu foncé*.....

J'ai observé, chez certains taureaux, de la bile d'un *bleu foncé*, parce que la bile jaune avait été échauffée outre mesure..... (*in Oribase*, trad. par Bussemaker et Daremberg, t. II, p. 725, 726).

Parmi les nombreuses variétés de colorations de la bile citées par *Gorrœus*, d'après les médecins de l'antiquité, se trouve la *bile azurée* (*Dictionnaire universel de médecine*, par James, art. *Bile*).

Fourcroy dit qu'on a vu la bile *bleue* dans le serpent à sonnettes (*Système des connaissances chimiques*, t. X, p. 18).

Bianchi signale la bile bleue *cæruæla* (*Hist. hépat.* Genève, 1725, t. I, p. 176).

D'après *Berzélius*, la bile de bœuf, additionnée d'acide sulfurique, est verdâtre et même *bleue*, tant que la matière amère n'est pas toute précipitée (*Traité de chimie*, t. VII, p. 184).

Gmelin et *Tiedemann* ont trouvé la bile des oiseaux quelquefois très différente chez divers individus d'une même espèce. Elle était tantôt d'un *vert bleu*, tantôt d'un vert émeraude et parfois elle avait une teinte de vert-de-gris (*ibidem*, p. 220).

des constatations qu'il m'a permis de faire. Je saisirai du reste avec empressement l'occasion de compléter cette étude à peine ébauchée.

Note sur la falsification de la racine de valériane par la racine d'asclépiade; par M. CHARBONNIER, pharmacien à Caen, professeur suppléant à l'École de médecine et de pharmacie (1). — J'ai rencontré dans le commerce de la droguerie de la racine de valériane mélangée avec de la racine d'asclépiade, dans une proportion assez considérable, environ 30 p. 100.

Quand on n'est pas averti de la fraude, l'aspect chevelu de la racine d'asclépiade lui donne une certaine ressemblance avec la racine de valériane récoltée dans un terrain sec et sablonneux ; de sorte qu'à première vue cette falsification peut échapper facilement au contrôle du consommateur. Mais en examinant les racines avec un peu d'attention, la fraude est facile à reconnaître.

La racine d'asclépiade est formée d'un petit corps ligneux irrégulier portant un grand nombre de fibres blanches, longues, droites, à peu près uniformes dans toute leur longueur. De plus, cette racine n'a pas d'odeur et sa saveur n'est pas sensible, tandis que la racine de valériane est composée de radicules d'un gris plus foncé, plus grosses, contournées sur elles-mêmes par suite de la mollesse de leur tissu. Ce qui la distingue surtout, c'est sa saveur légèrement amère et son odeur forte bien caractéristique.

Cette fraude peut avoir de graves inconvénients. La valériane est un médicament énergique, sur lequel le médecin est en droit de compter, tandis que l'asclépiade est une plante suspecte, dont les propriétés médicinales ne sont pas très-bien déterminées.

En pharmacie, elle n'entre que dans la préparation du vin diurétique amer de la Charité. C'est évidemment son emploi restreint en médecine et son prix inférieur d'un tiers environ

---

(1) *Journal de la Société de médecine de Caen et du Calvados.*

à celui de la racine de valériane qui l'ont fait mélanger à cette dernière.

Sur la conservation de la poudre de seigle ergoté; par M. Annerssens, pharmacien (1). — Cette note a pour but d'opposer à tous les procédés antérieurement publiés, l'emploi pur et simple du *flacon dessiccateur* de M. Cornelis. On connaît déjà les avantages incontestables de ces flacons à bouchons creux, et remplis aux deux tiers de chaux vive, imaginés par M. Cornelis. Depuis quatre ans nous employons de l'ergot de seigle recueilli dans de bonnes conditions et conservé en poudre grossière sans la moindre altération. De plus, chaque fois que la poudre nous a été demandée, nous nous sommes soigneusement renseigné sur les effets obtenus, et toujours son action physiologique s'est manifestée de la façon la plus rapide, la plus complète.

Nous sommes loin de rejeter la préparation extemporanée de la poudre de seigle ergoté, mais ce qui est pratique dans les pharmacies civiles peut ne pas toujours l'être pour les médecins de campagne ou pour les praticiens qui s'occupent exclusivement d'obstétrique. Il importe du reste de conserver l'ergot de seigle lui-même à l'abri de toute altération, et comme l'expérience nous a prouvé surabondamment l'efficacité de la poudre conservée dans les flacons de M. Cornelis, nous appelons l'attention de nos confrères sur leur emploi comme un progrès et une nécessité.

Les services rendus à la pharmacie par les *flacons dessiccateurs* pour la conservation parfaite de tous les produits hygrométriques ou altérables, valent bien la peine qu'on les mentionne. A l'exposition d'hygiène de Bruxelles, la valeur du procédé de M. Cornelis n'a été contestée par personne.

---

(1) *Journal de pharmacie d'Anvers*, juillet 1877.

Analyse de l'eau sulfureuse de Berouaguia; par M. G. Fleury.

Cette source, située à six kilomètres S.-E. de Berouaguia (province d'Alger), est thermale (45°), et contient des conferves. On y a dosé les principes suivants, dans un litre.

Acide carbonique libre, 0gr,221; sulfure de sodium, 0gr,0033; chlorure de sodium, 0gr,592; bicarbonate de soude, 0gr,607; carbonate de chaux, 0gr,043; sulfate de soude, 0gr,052; silice, 0gr,034; matières organiques, 0gr,034. Total des matériaux fixes, 1,3653.

Cette source n'a été utilisée jusqu'à présent que par les Arabes du voisinage, qui se baignent dans le bassin creusé autour des points d'émergence.

Nouvelle réaction de la morphine; par M. Pellagri (1). — Si la matière suspecte est liquide, on l'évapore à une douce température dans une capsule, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique concentré, on y ajoute une petite quantité d'acide sulfurique et l'on évapore au bain d'huile à la température de 100 — 120°.

Si la matière organique renferme de la morphine, il se produit sur les bords de la capsule une belle couleur purpurine, et lorsque tout l'acide chlorhydrique est évaporé, l'acide sulfurique qui reste prend une couleur rouge. On enlève alors la capsule du bain d'huile, on y verse de l'acide chlorhydrique qu'on neutralise par le bicarbonate de soude; il se développe une coloration violette qui ne s'altère pas au contact de l'air et qui ne se dissout pas dans l'éther. Si l'on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide iodhydrique ioduré concentré, la teinte violette devient verte, se dissout dans l'éther et le colore en pourpre.

Ces diverses colorations sont dues à l'apomorphine qui s'est formée; on les obtient, en effet, avec une solution contenant des traces d'apomorphine dans l'acide chlorhydrique.

La codéine donne les mêmes réactions; mais on sait qu'on la distingue facilement de la morphine.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1877, p. 297.

Traitement de la blépharite muqueuse. — Testelin.

	gr
1° Bichlorure de mercure	0,05
Extrait de jusquiame	4
Eau distillée	125

Faites un collyre n° 1.

	gr.
2° Bichlorure de mercure	0,05
Laudanum de Sydenham	1
Alcool camphré	1
Eau distillée	125

Faites un collyre n° 2.

On lotionne les paupières, légèrement entr'ouvertes, cinq ou six fois par jour, avec l'un ou l'autre de ces collyres, coupés avec moitié d'eau chaude en hiver. On commence par le collyre n° 1, lorsque la maladie est récente et affecte la forme aiguë. Si l'inflammation est ancienne et de forme chronique, on préfère le collyre n° 2.

Le soir, on enduit le bord libre des paupières avec la pommade suivante :

Calomel à la vapeur	1 gramme.
Axonge	6 grammes.

Lavement antidiarrhéique. — Bouchut.

Borate de soude	10, 15 et 30 grammes.
Eau	125 —

Faites dissoudre.

Lavement contre la cystite.

	gr.
Atropine	0,06
Eau distillée	240

Ajoutez acide phénique Q. S. pour empêcher la production des moisissures et le dépôt de l'atropine. De 40 à 50 gouttes de cette solution dans 15 grammes d'eau pour un lavement, qu'on répétera une seconde fois dans la journée. P.

(*Union médicale.*)

REVUE MÉDICALE.

Critique expérimentale sur la fonction glycogénésique du foie; par M. Cl. Bernard.

Dans mes premières études et dans les expériences que j'eus l'honneur de répéter devant une commission de l'Académie des sciences, je recherchais le sucre dans le tissu et dans le sang du foie, après avoir préalablement sacrifié les animaux, de sorte qu'il s'écoulait un temps variable, mais toujours assez long, entre le moment où la vie et la circulation avaient cessé et l'instant où le sucre était constaté et dosé. Ce ne fut que plus tard, en examinant de plus près le phénomène glycogénique chez l'animal vivant, que je reconnus ce fait en apparence singulier, que loin de cesser immédiatement avec la vie, la formation du sucre continue à avoir lieu activement dans le tissu hépatique, après la mort, dans un foie récemment séparé de l'organisme.

Je vis immédiatement qu'il fallait rectifier les chiffres que j'avais donnés dans mes anciennes expériences relativement à la proportion de matière sucrée contenue dans le tissu hépatique.

Tous les dosages du sucre dans le foie, disais-je, doivent être vérifiés d'après la connaissance de ces nouveaux faits (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 25 septembre 1855, t. XLI, p. 469).

I. — Démonstration expérimentale de la propriété glycogénique du foie pendant la vie.

Je veux prouver aujourd'hui que la matière sucrée qui sort du foie résulte d'une propriété glycogénique qui est spéciale au tissu hépatique et qui peut être constatée sur un animal vivant d'une manière aussi évidente et aussi simple que les propriétés de tissus de tous les autres organes, glandulaires, musculaires, nerveux, etc.

Voici la *méthode opératoire* à l'aide de laquelle nous donnons cette démonstration.

L'animal (chien ou lapin, chloroformé ou non) ayant les membres antérieurs disposés de manière à soulever les côtes en élargissant la base du thorax, nous pratiquons une longue incision à l'abdomen sur la ligne blanche au-dessous de l'appendice xyphoïde. Nous écartons largement les bords de la plaie à l'aide de deux érignes, et nous saisissons aussitôt avec une pince de Museux un lobe du foie dont nous jetons immédiatement une partie dans une capsule d'eau bouillante, après avoir placé sur la base de ce lobe une pince à pression continue ou une ligatnre pour empêcher le sang de s'écouler. Toute cette opération peut ne pas durer plus de deux à trois secondes. Le fragment de foie est maintenu à l'ébullition pendant cinq à dix minutes, divisé et trituré dans un mortier, puis la quantité de sucre qu'il renferme est dosée au moyen de la liqueur titrée de Fehling.

Pour procéder à ce dosage, il est nécessaire de connaître le poids du foie et la quantité d'eau dans laquelle il a été immergé. Pour arriver à cette connaissance, nous plaçons la capsule contenant environ 60 grammes d'eau bouillante dans une balance ordinaire, sur un support auquel arrive un petit bec de gaz qui entretient l'ébullition. Nous pesons l'eau en ébullition et le foie au moment de son immersion, l'évaporation étant insignifiante pendant ce court espace de temps; puis on ramène par le calcul le mélange à 20 grammes de foie pour 60 grammes d'eau. La décoction hépatique qu'on obtient ainsi est généralement rendue opaline par la présence du glycogène qui accompagne le sucre. Lorsque l'opalescence trop forte du liquide gêne le dosage par la liqueur de Fehling, il convient de doser le sucre par différence. On divise le liquide obtenu en deux parties égales : dans l'une on détruit le sucre (glycose) par la potasse, après quoi on transforme le glycogène en sucre par l'addition d'un dixième d'acide chlorhydrique; dans l'autre portion on transforme directement le glycogène par l'acide chlorhydrique et ensuite on dose la teneur en sucre des deux liquides. Il est clair que la différence donne à la fois le sucre et le glycogène hépatiques.

Nous devons dire tout d'abord que dans notre procédé opératoire de vivisection la fonction glycogénique du foie reste parfaitement régulière. En effet, le tissu hépatique renferme constamment pendant la vie une quantité normale de sucre que l'on constate au début de l'opération et qui demeure exactement la même tant que dure l'expérience.

Nos études ont mis ces faits en pleine évidence. Nous avons déterminé les quantités de sucre contenues dans le tissu hépatique des animaux vivants, d'abord au moment même où nous mettions le foie à nu, puis à des intervalles plus ou moins éloignés. Les nombres, ainsi qu'on va le voir, sont restés les mêmes. Tous, sans exception, concordent pour démontrer qu'il est inutile d'agir avec la rapidité qu'on avait crue nécessaire. On peut procéder méthodiquement et sans précipitation : il suffit que la circulation ait été normale et régulière dans les différentes parties du foie qu'on examine successivement.

	Sucre p. 1,000 gr.
Première expérience. — Chien en digestion :	
a. Foie mis à nu ; circulation régulière ; examiné immédiatement.	2,64
b. Foie mis à nu ; circulation régulière ; examiné après trois quarts d'heure.	2,58
Deuxième expérience. — Chien en digestion :	
a. Foie mis à nu, circulation libre, examiné immédiatement.	2,40
b. Foie mis à nu, circulation libre, examiné après vingt minutes.	2,40
c. Foie mis à nu, circulation libre, examiné après trente minutes.	2,38
d. Foie mis à nu, circulation libre, examiné après une heure.	2,40
Troisième expérience. — Lapin en pleine digestion :	
a. Foie mis à nu, circulation libre, examiné immédiatement.	3,50
b. Foie mis à nu, circulation libre, examiné après dix minutes.	3,50
c. Foie mis à nu, circulation libre, examiné après vingt minutes.	3,53
Quatrième expérience. — Chien à jeun :	
a. Foie mis à nu, circulation libre, examiné immédiatement.	1,60
b. Foie mis à nu, circulation libre, examiné après dix minutes.	1,62
Cinquième expérience. — Lapin :	
a. Foie mis à nu, circulation libre, examiné immédiatement.	0,80
b. Foie mis à nu, circulation libre, examiné après seize minutes.	0,81

Les expériences précédentes établissent clairement la démonstration que nous voulions donner relativement à la propriété glycogénique du foie pendant la vie :

1° Nous constatons que le tissu hépatique, seul parmi tous les tissus du corps, renferme sur l'animal vivant une proportion de sucre qui peut varier en moyenne de 1 à 3 p. 1,000 suivant les diverses conditions physiologiques.

2° Nous voyons de la manière la plus évidente que la mise à nu de l'organe hépatique et l'influence de la vivisection n'amènent pas de variation dans la quantité du sucre du foie, pourvu qu'il ne survienne pas des troubles profonds des fonctions circulatoires et respiratoires. Mais, dès que la circulation vient à être troublée profondément ou à s'arrêter soit par la mort de l'animal ou par toute autre cause, la matière sucrée s'accumule immédiatement et augmente rapidement dans le tissu du foie, ainsi que nous allons le démontrer.

II. — Démonstration expérimentale de la persistance de la propriété glycogénique du foie après la mort.

Après avoir dosé la quantité normale de sucre que renferme le tissu hépatique pendant la vie, si l'on vient à sacrifier l'animal, ou à exciser une partie de son foie, ou à arrêter par une ligature la circulation dans un de ses lobes hépatiques, on constate que la proportion normale de matière sucrée, loin de rester la même, va aussitôt en augmentant, ce qui prouve que, au lieu d'être arrêtée par la mort ou par l'interruption de la circulation, la propriété glycogénique continue encore à se produire avec activité. Ici les faits parleront encore d'eux-mêmes.

Première expérience. — Chien en digestion :		Sucre p. 1,000.
		gr.
a. Foie normal, circulation normale.		2,40
b. »	circulation arrêtée depuis cinq minutes. . .	5,60
c. »	circulation arrêtée depuis une demi-heure..	10,00

Deuxième expérience. — Chien :		
a. Foie normal, circulation libre		2,12
b. »	» arrêtée depuis dix minutes. . .	7,00
c. »	foie excisé depuis une demi-heure.	8,60

Troisième expérience. — Lapin en digestion :

a. Foie normal, circulation libre.		3,60
b. »	circulation arrêtée depuis cinq minutes.	8,00
c. Animal sacrifié, foie après vingt-quatre heures.		32,00

Quatrième expérience. — Lapin à jeun :

a. Foie normal, circulation libre.		1,20
b. »	circulation arrêtée depuis dix minutes.	4,00

Cinquième expérience. — Lapin :

a. Foie normal, circulation libre.		0,80
b. Foie, circulation arrêtée depuis dix minutes.		6,40
c. Animal sacrifié, foie après sept heures.		16,00
d. »	foie après vingt-quatre heures.	21,00

Les expériences nous conduisent encore ici à une complète démonstration. Nous constatons avec certitude que la matière sucrée continue à se former dans le foie après la mort, et qu'elle s'accumule dans le tissu de l'organe dès que la circulation ne l'emporte plus dans le torrent circulatoire. Nous prouverons ultérieurement que c'est la seule explication qu'il convient de donner de ces phénomènes. Mais, pour le moment, nous ne voulons retenir que le fait de *la persistance de la propriété glycogénique du foie après la mort*, parce qu'il a donné lieu à des interprétations diverses que nous allons examiner maintenant.

III. — Interprétation de la glycogénie hépatique post mortem.

Le fait de la formation *post mortem* du sucre dans le foie est si facile à vérifier que, lorsque je l'eus fait connaître, personne ne songea à le contester ; seulement on lui donna des interprétations qui méritent de nous arrêter quelques instants, afin d'en faire l'examen critique et de nous former un jugement sur leur valeur et leur véritable signification.

Nous rappelons d'abord les faits qui établissent, ainsi que nous l'avons prouvé, que le sucre existe normalement dans le foie pendant la vie dans une proportion notable, qui s'accroît rapidement après la mort, dès que la circulation a cessé dans le tissu hépatique.

Toutes les expériences qu'on a cru pouvoir produire comme étant contradictoires à ces résultats sont défectueuses et en-

tachées d'erreurs. Ces remarques peuvent s'appliquer aux expériences de MM. Pavy, Meissner, Ritter, Schiff, Lussana, etc. Ces expérimentateurs n'ont pas agi d'une manière suffisamment précise. Ils ne donnent pas les quantités relatives d'eau et de foie employées; ils ne dosent jamais la proportion de sucre trouvée, et font souvent usage de procédés trop grossiers pour permettre de reconnaître les quantités de 1 à 2 p. 1,000 de sucre dans le tissu du foie.

Il est évident que tous ces auteurs ont été frappés par le fait surprenant, au premier abord, de l'augmentation rapide du sucre hépatique après la mort. Ils ont vu un morceau de foie, pauvre en sucre au moment où il était pris sur l'animal vivant, s'enrichir considérablement de matière sucrée en quelques minutes : alors ils ont cru que ce sucre s'était produit par le fait de la séparation du foie de l'organisme sous l'influence d'une cause mortelle, mystérieuse, ou par l'absence de l'influence nerveuse, ou par la production d'un ferment cadavérique, etc. Rien de semblable n'a lieu, car nous démontrerons plus tard que la quantité de sucre qui s'est accumulée dans le foie, séparé du corps, est exactement celle qui serait produite pendant la vie, mais qui aurait été éliminée si la circulation fût restée normale et eût continué à laver le foie.

Le foie, comme tous les autres tissus, continue donc à faire après la mort ce qu'il faisait pendant la vie; sa propriété glycogénique, loin d'être un phénomène cadavérique, n'est au contraire que l'activité vitale ou physiologique de son tissu, qui persiste et ne s'éteint qu'un certain temps après la mort, lorsque la constitution chimico-physique de la matière organisée s'est altérée.

En résumé, de tout ce qui précède, nous tirerons les conclusions suivantes :

1° La propriété glycogénésique est inhérente au tissu du foie, comme toutes les autres propriétés physiologiques ou organiques sont inhérentes à leurs tissus respectifs.

2° Cette propriété glycogénésique se manifeste pendant la vie et un certain temps après la mort, comme cela a lieu pour toutes les autres propriétés de tissus qui ne sont que le résultat d'une nutrition antérieure.

3° La propriété glycogénésique animale se présente ainsi à notre étude dans des conditions physiologiques et physico-chimiques identiques à celles de toutes les autres propriétés des tissus de l'organisme vivant. D'où il résulte que nous étudierons la *glycogénie* post mortem *artificielle*, comme nous étudions *les digestions* post mortem *artificielles*, *les sécrétions* post mortem *artificielles*, *la contraction musculaire* post mortem *artificielle*, etc., sur les organes et les tissus d'un animal récemment mort.

Nous n'aurons à introduire dans ces études l'influence d'aucune force *vitale* ou *cadavérique*, mais seulement l'examen attentif des conditions physiologiques et physico-chimiques particulières au tissu hépatique. Ce sera l'objet d'une prochaine communication.

VARIÉTÉS.

Empoisonnement par la dynamite. — Le 13 novembre dernier, dans un village du district de Rosemberg (Silésie), on constatait le décès d'une femme nommée Kandziora, et deux jours après celui de son mari; ils n'avaient cessé cependant, jusqu'au 10 novembre, de jouir de la meilleure santé. L'enquête démontra que la femme Wollny avait apporté aux époux Kandziora des mets auxquels elle avait mêlé de la dynamite, et que la mort des deux époux devait être attribuée à l'absorption de cette substance vénéneuse, ce qui d'ailleurs avait été constaté, dans un premier examen, par le docteur Rosenfeld. On demanda alors une constatation à l'Institut médical de la province de Silésie; son avis fut entièrement conforme à celui du docteur Rosenfeld. L'Institut déclara que la mort des époux Kandziora avait été occasionnée uniquement par l'absorption d'une forte dose de nitroglycérine. L'autopsie amena la découverte dans les muqueuses des intestins et de l'estomac de nombreuses plaques portant des traces de corrosion telles que les produit un poison énergique, brûlant comme le fer

rouge et perforant l'organisme. L'analyse chimique fit reconnaître dans l'estomac la présence de l'acide nitrique. On sait que la dynamite est fabriquée avec un mélange de nitroglycérine et d'un corps poreux, et que la nitroglycérine se prépare en faisant agir l'acide nitrique sur la glycérine.

Le jury a déclaré les accusés coupables : la femme Wollny, du meurtre de deux personnes avec préméditation ; son mari, du même crime, mais par ses conseils seulement.

En se basant sur ce verdict, la Cour d'Oppeln, dans son audience du 11 juillet, a condamné la femme Wollny à la peine de mort et son mari à dix ans de travaux forcés (1).

Association française pour l'avancement des sciences. — La sixième session a eu lieu, cette année, au Havre, le 23 août dernier. Dans la première séance, on a entendu successivement : 1° un discours de M. Broca, président, sur les races fossiles de l'Europe occidentale ; 2° une allocution de M. Masurier, maire du Havre ; 3° le compte rendu de l'Association en 1876, par M. Dehérain ; 4° enfin le compte rendu des finances de l'Association, par M. Masson.

Notre éminent collaborateur, M. Frémy, a été élu président du Congrès pour l'année 1878.

Agrégation des Facultés de médecine. — Un récent décret décide que le stage imposé aux agrégés des Facultés de médecine est supprimé. Ces agrégés seront neuf ans en exercice ; leur nombre sera fixé par arrêté ministériel. Tous les trois ans ils seront renouvelés par tiers.

Un concours pour huit places d'agrégés (histoire naturelle, 4 ; physique et chimie, 4) s'ouvrira à Paris, le 15 juin 1878.

Écoles préparatoires de médecine et de pharmacie.— Un décret vient de fixer à 2,500 francs le minimum de traitement qui devra être assuré aux professeurs titulaires et à 1,000 francs celui des suppléants. Le titre de professeur adjoint est supprimé. Il y a dans chaque école un professeur de phar-

(1) *Gaz. hebdom. de méd. et de chir.*

macie et de matière médicale, un professeur d'histoire naturelle et un professeur de chimie et toxicologie.

École de médecine et de pharmacie de Poitiers. — M. Jouteau, pharmacien de 1[re] classe, est institué suppléant des chaires de chimie, pharmacie et histoire naturelle.

Exercice illégal de la pharmacie par les herboristes, en 1876.

NOM ET DOMICILE DES CONTREVENANTS	DATE de la CONDAMNATION	JUGEMENTS INTERVENUS
M[lle] Laurot, rue Dauphine, 13, et M[me] Demeurs, rue Taranne, 3. .	18 janv. 1876.	500 fr. d'amende.
MM. Godefroy, rue Basfrol, 53, Désiré, rue de la Roquette, 90, Balicourt, rue du Chemin-Vert, 53, et Nicoud, rue Monge, 105.	Mars.	Chacun 500 fr. d'amende, 50 fr. de dommages et intérêts.
M[me] Marthe, rue Pigalle, 39. . . .	7 avril.	Idem.
M[mes] Verrassat, rue Ramponeau, 22, Billard, rue des Partants, 28, Caillat, boulevard de la Villette, 94, Jeanpierre, rue des Trois-Frères, 5, Froment, rue Lepic, 11, Vallée, rue Durantin, 15, Thévenot, rue Doudeauville, 46, et M. Bertrand, grande-rue de la Chapelle, 6..	Du 3 au 16 mai.	Chacun 500 francs d'amende, 100 francs de dommages et intérêts.
M[lle] Prévost, rue de l'Hôtel-de-Ville, 79, M[me] veuve Barbot, rue Corvetto, 2, Boutillié, avenue Duquesne, 41, et Chareau, rue Dagommier, 7, MM. Brochet, rue de la Charbonnière, 7, Taillotte et Simonnet, rue Saint-Séverin, 34, et Martin, rue d'Allemagne, 64.	En juin, juillet, août et septembre.	Idem.
M. Roux, rue des Trois-Chandelles, 11.	23 juin.	150 fr. d'amende.
M. Maire, rue de Bouillé, 22. . . .	20 juillet.	500 fr. d'amende.
M. Duponchel, rue de Vaugirard, 62.	23 août.	25 fr. d'amende.
M[me] Lhommé, rue du Cherche-Midi, 82..	23 août.	3 fr. d'amende. (Tribunal de simple police.)

École de médecine et de pharmacie de Limoges. — M. Pillault, pharmacien de 1[re] classe, est chargé provisoire-

ment des fonctions de suppléant des chaires de chimie, pharmacie, matière médicale et histoire naturelle.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'acclimatation des plantes médicinales (1). *Baume de copahu.* — Quelques graines du *Copaïfera multijuga* récoltées dans les forêts de Para ont germé à l'air libre; cet arbre s'élève en peu de temps à une hauteur de 88 pieds anglais avant de donner des branches. Le copahu de Para, appelé *Copaïba blanca*, est le plus recherché en France. Un seul arbre incisé pendant la bonne saison peut donner 84 pintes impériales de baume (50 litres). Les caractères de cette espèce sont assez mal connus.

Baume du Pérou. — L'arbre magnifique qui le produit (*Myroxylon Pereiræ*) est cultivé à Ceylan depuis 1861; il y est en pleine prospérité. Le docteur Thwaites en a expédié des graines dans les diverses colonies anglaises des tropiques.

L'*ipécacuanha* est cultivé dans l'Inde jusqu'au nord du Bengale, avec un succès assez grand pour que l'on ait pu en exporter des graines. Des racines sèches ont été expérimentées par le docteur King à Medical College Hospital de Calcutta, et les effets thérapeutiques ont été trouvés presque équivalents à ceux des meilleures racines de l'Amérique du Sud.

On récolte actuellement des quantités assez considérables d'*huile de ricin* à Bahama. 5,000 litres environ ont été exportés l'année dernière.

Usages pharmaceutiques de la lactose (2). — M. Biddle broie la poudre de scille avec du sucre de lait pour empêcher

(1) *Pharmaceutical Journal* et *Annual Report on the Progress and Condition of the Royal Garden, Kew;* année 1876.

(2) *American Journal of Pharmacy*, 1876, p. 267.

qu'elle ne devienne une masse compacte. M. Bibby recommande la lactose pour faciliter l'usage thérapeutique des gommes-résines (asa-fœtida, galbanum, myrrhe, gaïac); il broie ces substances à chaud, avec 1/3 ou 1/2 de leur poids de lactose, et conserve la poudre en vase bien clos.

Pour les poudres de scille et de résine de gaïac, il emploie 1/10 de lactose. Il assure également la conservation de la poudre de camphre en broyant 9 parties de camphre avec un peu d'alcool et finalement avec 1 partie de lactose. En même temps que la lactose facilite la pulvérisation de ces diverses matières, elle rend plus facile leur émulsion. La lactose donne également un excellent résultat dans la préparation de la *poudre bleue* et des pilules dites *pilules bleues*. Les formules suivantes sont recommandées.

Mercure à la craie :

Mercure.	3 parties.
Craie préparée.	4 —
Lactose.	1 partie.

On éteint le mercure à l'aide des deux autres substances, et l'on passe la poudre au tamis fin.

Poudre mercurielle pour pilules bleues :

Mercure.	1 partie.
Lactose.	2 parties.

Triturez jusqu'à l'extinction du mercure, passez au tamis fin et conservez en vase clos. Cette poudre, broyée avec de la conserve de roses, donne la masse des pilules bleues.

Dosage de l'acide acétique; par M. C. Jehn (1). — Dans la grande fabrique de M. L. Goldschmidt on procède au dosage de l'acide acétique en mesurant le volume de gaz acide carbonique que peut dégager d'un excès de bicarbonate de soude un volume déterminé de vinaigre. Dans un petit matras de verre fermé par un bouchon de caoutchouc et traversé par un tube de dégagement, on introduit une quantité de bicarbonate de

(1) *Archiv der Pharmacie*, mai 1877.

soude plus que suffisante pour la décomposition de 10 cc. de vinaigre, on ferme le matras, on l'agite, et l'on recueille l'acide carbonique dégagé. On tient compte de l'acide carbonique absorbé par l'eau, et, comme on a dressé des tables d'absortion du gaz pour un volume donné de liquide, on peut faire des centaines d'expériences comparatives chaque jour, avec une exactitude suffisante pour la pratique courante.

Culture du jalap à la Jamaïque (1). — Au jardin botanique de la Jamaïque, on a récolté pendant l'année dernière 1,700 livres anglaises (634 kilog.) de racines de jalap, et l'on estimait déjà, vers le milieu de février dernier, que la récolte de cette année donnerait 3,000 livres (1,129 kilog.) de racines à exporter en Angleterre.

Sur le collodion; par M. Hager (2). — Dans ses commentaires sur la pharmacopée allemande, M. Hager a inséré le tableau suivant qui indique le temps nécessaire à la transformation du coton en pyroxyle pour des mélanges d'acides de densités diverses :

Acide azotique.		Acide sulfurique. (D = 1,833 à 1,84)	
Parties.	Densités.	Parties.	Heures.
11	1,46	11	5
12	1,45	12	6
12 1/2	1,44	13	7
13	1,43	14 1/2	8
14	1,42	16	9
15	1,41	17	10
16	1,40	18 1/2	12
17	1,39	20	15
18	1,38	22	20

Sur le sulfure de calcium. — Le soufre natif est fréquemment mélangé à du sulfate de chaux. Or, si l'on chauffe ces deux corps à la température de 130°, le sulfate de chaux

(1) *Pharmaceutical Journal*, 7 juillet 1877.
(2) *American Journ. of Pharm.*, juin 1877.

devient anhydre, et l'anhydrite en présence d'un excès de soufre se décompose à son tour vers 44° C. en donnant du sulfure de calcium

$$CaO,SO^3 + 2S = 2SO^2 + CaS.$$

Cette réaction donne lieu à une perte notable dans la distillation du soufre. La chaux exerce une action encore plus préjudiciable que le gypse.

Sur le beurre, son analyse, ses adultérations. *Dosage de l'eau.*—Presque tous les auteurs sont d'accord pour déterminer la quantité d'eau que renferme le beurre à une température de 110° C., parce que la température de 100° C. est insuffisante à opérer la dessiccation parfaite, alors même que l'on opère sur une petite quantité de matière. Une proportion anormale d'eau est déjà l'indice d'une falsification. En même temps que l'eau, il se volatilise une petite quantité d'un acide volatil; aussi est-il important de maintenir exactement la même température pour que les résultats soient bien comparables.

La proportion d'eau du beurre est estimée de 5 à 10 p. 100 (Parkes et Calvert), de 15 à 20 p. 100 (Parkes), à 12 p. 100 (Hassall et Wanklyn), de 4,18 à 15,43 p. 100 (Hassall), de 8,6 à 23,7 (Wanklyn, sur 50 échantillons), de 4,15 à 20,75 p. 100 (Bell).

Dosage de la matière grasse. — Pour déterminer la proportion des divers éléments du beurre, M. Allen (1) traite le beurre desséché entre 110° et 120° par la benzoline, de façon à dissoudre la matière grasse. (La benzoline est l'essence de pétrole ou essence minérale, rectifiée dans une cornue de verre, au bain-marie d'eau bouillante: il reste dans la cornue environ 1/3 du liquide mis en expérience.) La benzoline coûte moins cher que l'éther, elle est d'une moindre volatilité, et absolument incapable de dissoudre les sels et le sucre de lait du beurre. Quand le beurre est dissous dans la benzoline, on verse la solution sur un filtre taré, on lave ce filtre à la benzoline, et on le dessèche; l'augmentation du poids qu'il a subie exprime le poids des sels et de la caséine; il est préférable de détacher

---

(1) *Chem. News*, t. XXXII, p. 77, et *Year Book*, 1876.

ce résidu du filtre et de le peser séparément. L'incinération de ce résidu donnerait le poids des sels minéraux, mais la trop facile décrépitation du chlorure de sodium occasionne des pertes par projection.

Si l'on veut doser le chlorure de sodium (chose importante si le beurre est salé), on traite le filtre précédent et son contenu par l'eau distillée, on recueille 100 centimètres cubes de liquide, et l'on en détermine la richesse en chlore (en opérant sur 50 centimètres cubes seulement) à l'aide d'une solution titrée d'azotate d'argent. Les 50 autres centimètres cubes peuvent servir, le cas échéant, à un dosage de lactose par la liqueur de Fehling. 1 milligramme de lactose correspond à environ 22 milligrammes de sérum de lait (1), ce qui peut indiquer si de l'eau a été ajoutée au beurre, ou si l'eau du beurre provient de ce qu'il a été imparfaitement débarrassé de son petit-lait.

Le résidu que l'eau n'a pas dissous est presque exclusivement de la caséine, à moins que le beurre n'ait été frauduleusement chargé de fécule, de farine, ou de toute autre matière amylacée.

On obtient, d'autre part, le poids de la matière grasse en évaporant à 100° C., la solution du beurre dans la benzoline, jusqu'à ce que son poids ne s'abaisse plus.

[L'essence de pétrole a aussi été recommandée par M. Muter (2), à qui l'on doit de nombreuses analyses de beurre.]

M. Allen est d'avis que l'on constate ordinairement dans le beurre 85 p. 100 de son poids de matière grasse.

La Société des chimistes anglais chargés des analyses pour le service public (*Society of Public Analysts*) a adopté comme rendement minimum de matière grasse la proportion de 80 p. 100 du poids du beurre brut.

Depuis quelques années on vend, avec toutes les apparences du beurre, de la graisse de bœuf dépouillée de ses éléments les plus facilement cristallisables. Ce produit, connu sous le nom de *margarine*, est mélangé frauduleusement à du beurre naturel et vendu comme beurre pur.

---

(1) Il ne faut pas oublier que le sucre de lait se transforme assez vite en acide lactique; aussi le rapport précédent n'est-il pas applicable dans tous les cas. C. M.

(2) *Analyst* et *Journal of the Chemical Society*, février 1877.

Reconnaître ces mélanges et les proportions des éléments qui les constituent, est un problème qui a donné lieu à de nombreuses recherches et qui paraît aujourd'hui résolu d'une façon à peu près satisfaisante.

Recherche des graisses étrangères. — M. O. Bach (1) apprécie la qualité du beurre de la façon suivante : il met 1 gramme du beurre à examiner dans un verre à expérience, il y ajoute 20 grammes d'un mélange d'alcool et d'éther (contenant 1 volume d'alcool à 95° et 3 volumes d'éther) et maintient le verre dans un milieu d'une température voisine de 20°. Tout le beurre se dissout, le sel se dépose au fond du verre, et la minime quantité de caséine vient tapisser ses parois. Si, au contraire, le beurre contient des graisses de porc, de bœuf ou de mouton, celles-ci restent indissoutes, dès que la proportion de ces corps gras étrangers s'élève à 10 p. 100. Quand la proportion des graisses étrangères est des plus minimes, il faut attendre et maintenir le liquide dans un courant d'eau; peu à peu il se trouble et dépose de la matière grasse. La solution de beurre pur subit le refroidissement sans se troubler.

D'autre part, M. Campbell Brown (2) opère de la façon suivante : il fond une once de beurre dans une capsule de porcelaine à la température de 212 F. ou 100° C.; quand l'eau s'est volatilisée, il traite le résidu par l'éther, il filtre au papier, lave le filtre avec de l'éther et recueille 5 à 6 onces de liquide. Il maintient cette solution à la température de 65° F. jusqu'à ce qu'elle soit réduite à 4 onces; au bout de quelques heures elle dépose de la stéarine si le beurre a été additionné de graisse de bœuf ou de mouton. Réduite à 3 onces, la solution éthérée dépose un mélange de stéarine et de palmitine. Si le beurre était pur, la réduction à 3 onces n'amènerait pas de dépôt. On peut séparer ce dépôt à la température de 65° F. ou 18°,3 C., pour en faire l'étude plus complète.

Point de fusion. — On peut donner au beurre factice le même point de fusion qu'au beurre naturel; aussi le point de fusion n'est-il qu'un élément de l'examen du beurre. Il est

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 15 avril 1877.
(2) *American Journal*, 1873.

très-difficile d'apprécier nettement le point de fusion des glycérides où l'oléine prédomine, parce que l'oléine exerce un pouvoir dissolvant considérable sur la stéarine et la palmitine. Aussi MM. Parkes et Campbell Brown ont-ils noté les points de *ramollissement*, de *fusion* et le point où la lecture du thermomètre plongé dans la matière grasse devient difficile. Pour fixer le point de ramollissement, M. Campbell Brown (*Chemical News*) place un petit poids de laiton ou de plomb sur le fragment de beurre placé dans une petite ampoule; ce petit poids tombe au fond du tube dès que la consistance de la graisse est devenue suffisamment faible. Un globule de mercure peut également servir. La boule d'essai mesure environ 7 millimètres de diamètre. Le tableau suivant est dû à M. Campbell Brown.

	En chauffant,		En refroidissant,			Solides à
	ramollissement.	fusion.	lecture difficile.	tige indistincte.	tige invisible.	
	Degrés.	Degrés.	Degrés.	Degrés.	Degrés.	Degrés.
Beurre de vaches nourries à la ville.	20,5	24,4	28,3	24,4	22,8	16,7
Beurre d'Irlande.	23,9	31,7	22,7	21,7	20,5	16,7
— bonne qualité. . . .	20,5	26,6	25,5	23,3	21,6	18,9
— basse qualité.	24,4	31,7	27,7	25,0	23,3	20,5
Beurre des Cornouailles.	22,2	26,6	26,6	25,5	22,2	14,4
Beurre du Canada.	23,3	32,2	21,6	20,5	20,0	18,8
Beurre de Kiel.	23,8	32,2	23,3	22,2	21,6	21,1
Axonge.	28,8	35,5	—	—	35,5	29,4
—	26,1	30,5	26,6	26,1	24,4	20,0
—	30,5	35,5	26,6	26,1	25,5	23,3
Huile de palme.	27,2	33.3	—	31,1	26.6	20,5
Beurre mélangé à 20 p. 100 d'axonge.	27,7	35,5	30,0	27,7	24,4	21,6
— — de suif. . .	31,1	37.2	26,1	25,0	24,4	22,7
— à 50 p. 100 de graisse.	27,7	33,8	33,3	27,2	23,8	21,6

Pour déterminer le point où la lecture du thermomètre devient difficile, M. Campbell introduit une once de beurre dans un tube de verre de 2 1/2 centimètres de diamètre qu'il plonge dans l'eau chaude. Un thermomètre à boule pyriforme plonge dans la matière grasse à peu près à 1 pouce au-dessous de sa surface. Pendant la fusion, l'eau et la caséine se rassemblent au fond du tube; on laisse alors refroidir le tube et l'on note la température au moment où la solidification commence et celui où elle est complète. Avec du beurre pur le thermomètre

s'obscurcit entre 74° et 68° F. ; la masse est solide à 60° F. La graisse de bœuf obscurcit le thermomètre à 79°, elle est solide à 72° F. La graisse de mouton obscurcit le thermomètre vers 85° F., elle est solide à 84° F. L'axonge obscurcit le thermomètre à 84° F., elle est solide de 79 à 70°; mais elle reste souvent aussi liquide que le beurre et à une température plus basse.

Examen microscopique. — Bien que le microscope ait été décrié comme moyen d'analyse du beurre, il n'en est pas moins utile à consulter. Les graisses de bœuf, de mouton, de porc, contiennent des cellules de tissu adipeux qui agissent de diverses façons sur la lumière polarisée. Ces graisses contiennent de la stéarine et de la palmitine cristallisées.

Le beurre pur et frais ne contient pas de matière grasse cristallisée s'il est frais et pur, à moins qu'il n'ait été fondu et soumis à un refroidissement lent. Un refroidissement rapide et l'agitation de la masse fondue empêchent la formation de cristaux nets.

1 partie de graisse de bœuf et 2 parties de beurre versées, après fusion, dans de l'eau froide, donnent un mélange qui n'offre pas de trace de cristallisation, et retient une assez forte proportion d'eau que l'on peut expulser par la pression.

Si une mince couche de beurre examinée à la lumière polarisée offre des masses cristallines étoilées, c'est une preuve que ce beurre a été entièrement fondu. Si l'on ne trouve pas de formes cristallines nettes et que quelque portion de la masse possède une action sensible sur la lumière polarisée, il est probable que le beurre a été fondu avec une graisse animale et que le mélange a été rapidement refroidi.

Pendant l'été, du beurre a pu être fondu dans sa partie extérieure et subir un commencement de cristallisation. Vient-on à placer un peu de cette matière grasse contenant des cristaux sur un plan incliné et à verser sur elle une goutte d'huile d'olive ou de ricin, pour l'examiner à la lumière polarisée, on observe une dépolarisation plus manifeste; souvent même on distingue très-nettement une croix noire pareille à celle des grains de fécule. L'huile, en exerçant une action dissolvante sur

la portion non cristalline du beurre, rend plus nette l'action de la lumière polarisée sur ces petits cristaux.

L'aspect cristallin du beurre peut avoir encore une autre cause. Dans le Devonshire, par exemple, avant de transformer la crème en beurre par le barattage, on la chauffe, et pendant la saison froide on élève la température de la baratte en la chauffant directement ou en y versant de l'eau bouillante.

L'examen microscopique décèle encore les cristaux de sel, la fécule, la farine, certaines matières colorantes. En s'aidant de la teinture d'iode, de l'acide acétique, etc., on arrive à caractériser la plupart de ces substances étrangères.

A ce propos, je rappelle que M. Hager (1) a observé que les globules de lacto-protéine ont la propriété de se combiner rapidement avec l'iode et de décolorer la solution d'iode. Aussi du lait falsifié avec de l'amidon n'est coloré en bleu par l'iode qu'après que la substance protéique a été saturée d'iode.

En général, la proportion de l'eau du beurre ne doit pas dépasser 12 p. 100; le sel du beurre salé est généralement inférieur à 8 p. 100. M. Hassall a trouvé jusqu'à 28,6 p. 100 de sel, et constaté qu'un excès d'eau accompagne ordinairement un excès de sel. La caséine varie de 1,1 à 5 p. 100: ordinairement elle est de 2,5 p. 100.

Densité. — C'est M. Bell (2), de Somerset House Laboratory, qui, le premier, a signalé tout le profit que l'on pouvait retirer de la comparaison des densités des diverses matières grasses pour reconnaître la pureté du beurre. Ces densités ont été obtenues par la méthode du flacon, à la température de 100° F. (37°,78 C.), avec du beurre et des graisses dépouillées d'eau et de sel.

M. Bell a obtenu les résultats suivants :

(1) *Pharm. Centr. Halle* et *American Journal of Pharmacy*, 1873; p. 395.
(2) *Pharmaceutical Journal*, 22 juillet 1876.

	Densité à 100° F.	Quantité p. 100 d'acides gras.
Suif de mouton	902,83	95,86
Suif de bœuf	903,72	95,91
Axonge (belle qualité)	903,84	96,20
Graisses du commerce	904,56	94,67
Graisse de mouton	903,97	95,48

D'autre part, 117 échantillons de beurre provenant des divers comtés du Royaume-Uni et de la Normandie ont été soigneusement examinés par la même méthode. Trois d'entre eux seulement avaient une densité un peu inférieure à 910; les densités des autres se sont toujours élevées à 911-913, toujours à la température de 100° F.

M. Estcourt (1) considère aussi la densité comme un excellent moyen de comparaison des graisses et du beurre. Il recommande une température bien fixe et donne la préférence à la balance et au procédé d'immersion. Le tube qui contient la graisse est réglé pour une température fixe. Pour éviter la condensation de la vapeur d'eau sur le fléau de la balance, M. Estcourt se sert d'un bain particulier : c'est un cylindre (de 5 pouces sur 4) clos aux extrémités, percé de deux ouvertures dans sa partie supérieure; l'une d'elles est destinée au remplissage du bain et à l'issue de la vapeur d'eau; l'autre ovale, de 2 pouces sur 3, reçoit un tube plus petit fermé à son fond seulement et adapté dans l'intérieur du grand cylindre rempli d'eau. Le petit tube contient de la paraffine, dans laquelle plongent le tube à graisse et un thermomètre. On chauffe le cylindre extérieur, et, quand le thermomètre indique une température constante, on constate la pesanteur spécifique par immersion du tube à graisse; la température est de 208° F. ou 97°,7 C.

Voici les densités obtenues par M. Estcourt à la température de 208° Fahr :

Graisse de bœuf	860,0

(1) *Chem. News*, t. XXXIV, p. 254, et t. XXXV, p. 10, et *Journal of the Chemical Society*, mars 1877.

Graisse de mouton	860,6	
Axonge	862,8	
Beurre M	870,0	
Beurre BB	870,7	Calculé.
Poids égaux de graisse de mouton et de beurre.	865,6	865,0
Poids égaux de graisse de bœuf et de beurre.	865,7	865,8
Poids égaux d'axonge et de beurre	865,8	866,4
Butyrine de Hollande	865,2	

M. Estcourt emploie aussi trois perles; l'une d'elles s'enfonce juste au-dessous de la surface du beurre pur, une seconde juste au-dessous de la surface de la graisse de bœuf mélangée à son poids de beurre fondu, enfin la troisième s'enfonce juste au-dessous de la graisse de bœuf (le tout fondu au bain d'eau bouillante). On se rend ainsi compte approximativement des proportions de la fraude.

M. Muter (1) détermine la densité de la matière grasse du beurre et des graisses d'animaux à la température de 100° Fahr. (37°,7 C.); il donne la préférence à la méthode du flacon. Un thermomètre est soudé au flacon à densité.

(*La fin au prochain numéro.*)

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Préparation de l'acide propionique au moyen du propionitrile; par MM. H. Beckurts et R. Otto (2). — L'identité des éthers cyanhydriques avec les nitriles des acides gras de la série alcoolique immédiatement supérieure fournit une méthode générale de production synthétique des acides gras : toutes les fois que l'on fixe de l'eau sur le nitrile, on forme le sel ammoniacal correspondant. Cette réaction est produite fréquemment par des méthodes très-diverses et pour certains acides gras assez rares elle constitue le mode de pré-

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, février 1877.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 262.

paration le plus avantageux. Il en est ainsi particulièrement pour l'acide propionique. D'après M. Linnemann l'action de l'acide sulfurique dilué sur le propionitrile donne facilement du sulfate d'ammoniaque et de l'acide propionique libre. M. Linnemann emploie sept parties d'acide sulfurique concentré, étendu de trois parties d'eau, pour décomposer sept parties de propionitrile : on fait le mélange, on laisse réagir douze heures, puis on termine la réaction en chauffant pendant six heures au bain-marie, et l'on distille. MM. Beckurts et Otto, sans rappeler le procédé de M. Linnemann, conseillent de nouveau son emploi, mais en le modifiant un peu. Ils chauffent dans un appareil à reflux 50 grammes de propionitrile avec 150 grammes d'un mélange de trois volumes d'acide sulfurique concentré et deux volumes d'eau. On maintient au bain d'huile la température un peu supérieure à 109° pendant deux heures environ. Le liquide limpide ne tarde pas à se troubler et une couche d'acide propionique vient surnager. La réaction est terminée quand cette couche liquide cesse d'augmenter. On laisse refroidir jusque vers 50°, on décante l'acide et on le rectifie. Pur, il bout à 140°. Dans les conditions de l'expérience, l'acide propionique est à peu près complétement insoluble dans la liqueur acide où il prend naissance. On obtient ainsi 60 grammes d'acide pour 50 grammes de nitrile; théoriquement on devrait en obtenir 67 grammes. En se servant d'acide plus concentré ou plus dilué, on obtient un rendement inférieur.

Solubilité du sulfate de chaux dans l'eau et dans quelques solutions salines; par M. J. Haver Droeze (1). — La présence dans les solutions d'un sel aussi répandu que le sulfate de chaux, est tellement fréquente que de nombreux observateurs se sont occupés de mesurer la solubilité dans ce composé et de rechercher les influences qui peuvent la modifier. Des travaux importants ont été publiés sur ce sujet par MM. Buchholz, Lecoq de Boisbaudran, Marignac, Poggiale, Church, etc. L'auteur a exécuté un long travail de révision

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 330.

dont nous allons indiquer seulement les résultats relatifs aux solutions salines, la solubilité dans l'eau trouvée par l'auteur aux différentes températures ne modifiant pas les données précédemment acquises.

Les chlorures et les nitrates alcalins, ainsi que le chlorure de magnésium, augmentent la solubilité du gypse d'autant plus que la concentration des liqueurs est plus grande. L'action des nitrates est plus marquée que celle des chlorures. Il n'y a pas de différence bien grande entre l'action des sels de potasse et celle des sels de soude. Le chlorure d'ammonium augmente la solubilité d'une façon plus marquée que les autres chlorures. C'est l'inverse qui a lieu pour le nitrate; une solution saturée de ce dernier sel dissout beaucoup moins le sulfate de chaux qu'une solution moins concentrée. Les sulfates alcalins en présence dans les liqueurs n'augmentent pas ou diminuent la quantité de gypse que celles-ci peuvent dissoudre.

Ainsi, pour dissoudre 1 gramme de gypse, il faut employer :

162	cent. cubes	d'une solution saturée	de chlorure	de potassium à. .	8°,
147	»	»	»	sodium.	8°,5
93	»	»	»	d'ammonium. .	12°,5
94	»	»	de nitrate de potasse.		13°,5
92	»	»	»	soude.	8°,5
320	»	»	»	d'ammoniaque. .	8°,5
54	»	» saturée	»	» . .	13°,5

Sur un dissolvant de l'oxyde de carbone; par M. C. Bottinger (1). — Si l'on dirige un courant d'oxyde de carbone pur et sec dans de l'acide cyanhydrique rectifié sur du chlorure de calcium et refroidi, le gaz se trouve rapidement absorbé. La solution ainsi obtenue, mélangée avec de l'acide chlorhydrique concentré, se sépare en deux couches, et si l'on sort le vase du mélange réfrigérant, il se dégage de l'oxyde de carbone. La chaleur de la main suffit pour accélérer beaucoup ce dégagement gazeux, et bientôt les deux couches liquides se dissolvent réciproquement. L'oxyde de carbone est donc très-soluble dans l'acide cyanhydrique.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, 1122.

Préparation de l'azote; par M. W. Gibbs (1). — Le mode opératoire le plus commode parmi ceux usités dans les laboratoires pour la préparation de l'azote consiste à chauffer un mélange d'azotite de soude et de sulfate ou d'azotate d'ammoniaque : le mélange des solutions concentrées des deux sels ne dégage que peu de gaz si la masse est alcaline ou neutre, mais si l'on ajoute de l'acide acétique, de l'azote se dégage en grande quantité, souillé, il est vrai, par une assez grande proportion de bioxyde d'azote. En mélangeant la liqueur, non pas avec de l'acide acétique, mais avec une solution saturée de bichromate de potasse en quantité plus que suffisante pour neutraliser la liqueur, par une faible élévation de température on obtient un dégagement régulier et abondant d'azote pur de composés nitrés, ces derniers se trouvant transformés en acide azotique par l'acide chromique.

Lorsque le bichromate ou les autres sels employés contiennent des chlorures, l'azote entraîne des traces de chlore qu'on peut arrêter par un lavage à la potasse.

Sur quelques principes de l'écorce de coto; par MM. J. Jobst et O. Hesse (2). — Il a déjà été question dans ce recueil de l'écorce de coto, écorce introduite en Europe comme faux quinquina et qui a fait le sujet de diverses études. (Voir ce recueil, 1876, t. XXIII, p. 385.)

MM. Jobst et Hesse ont extrait de cette écorce un certain nombre de principes nouveaux.

Ils broient les écorces et les épuisent par l'éther. Par évaporation de la liqueur brune obtenue on a un résidu résineux, coloré, qui, après quelque temps, se transforme en une masse cristalline. M. Jobst avait extrait des premières écorces de coto traitées un alcaloïde qu'il a décrit et désigné sous le nom de cotoïne. Les écorces qu'il a pu se procurer plus tard en plus grandes quantités, soumises au traitement qui avait fourni antérieurement la cotoïne, lui ont donné un alcaloïde très-voisin mais différent, la paracotoïne (3). Le même chimiste,

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1387.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 249.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1633.

en collaboration avec M. Hesse, a repris cette étude et la masse cristalline obtenue par l'éther et cristallisée dans l'alcool a été reconnue composée de trois principes différents, la *paracotoïne*, l'*oxyleucotine* et la *leucotine*, que l'on peut séparer au moyen de cristallisations fractionnées dans l'alcool bouillant.

La paracotoïne, $C^{38}H^{12}O^{12}$, constitue des lamelles jaunes, facilement solubles dans le chloroforme, l'éther et l'alcool bouillant; peu solubles dans l'alcool froid, l'eau bouillante et les hydrocarbures. L'eau bouillante saturée en laisse déposer une petite quantité sous forme de cristaux incolores. La solution alcoolique ne bleuit pas le tournesol et ne possède pas de saveur. L'acide sulfurique concentré dissout la paracotoïne en se colorant en jaune; il en est de même de l'acide nitrique. Les cristaux fondent à 150°; à une température plus élevée le liquide se sublime en lamelles jaunes éclatantes.

L'eau de baryte la transforme en acide paracotoïque d'après la réaction suivante :

$$C^{38}H^{12}O^{12} + H^2O^2 = C^{38}H^{14}O^{14}.$$

Cet acide est pulvérulent, jaune, et possède une réaction acide marquée. Dans l'action des alcalis sur la paracotoïne il se forme, en même temps que de l'acide paracotoïque, divers autres produits, dont l'un, la paracumarhydrine, $C^{18}H^8O^6$, a été isolé par les auteurs sous forme de lamelles fusibles à 85°; la formation de ce dernier composé s'effectuerait d'après la réaction suivante :

$$C^{38}H^{12}O^{12} + 2H^2O^2 = C^2O^4 + 2C^{18}H^8O^6.$$

Elle se sépare facilement en distillant le produit avec de la vapeur d'eau.

Chauffée rapidement, la paracumarhydrine exhale une odeur qui rappelle à la fois les essences de gaulthéria et d'amandes amères. Elle se transforme alors en un composé que la vapeur d'eau n'entraîne pas comme elle à la distillation, la *paracoumarine*. Celle-ci s'obtient en dissolvant dans l'eau le produit résultant de l'action de la chaleur sur la paracumarhydrine, agitant la solution avec de l'éther et évaporant celui-ci. Elle forme des lamelles cristallines, fusibles à 81°, douées d'une odeur agréable de coumarine.

Fondue avec la potasse, la paracotoïne donne une légère odeur de paracoumarhydrine; il se dégage de l'hydrogène ainsi que des vapeurs d'acide formique et il se forme un produit qui semble être l'acide protocatéchique.

L'oxyleucotine $C^{44}H^{20}O^{14}$ se sépare assez facilement de la paracotoïne et de la leucotine, cette dernière étant extrêmement soluble dans l'alcool et la paracotoïne étant soluble dans les solutions chaudes et diluées de potasse.

L'oxyleucotine cristallise dans l'alcool en prismes solides, épais, incolores, fusibles à 133°. Elle est très-soluble dans l'alcool chaud, le chloroforme et l'éther, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'eau froide et les alcalis. Elle est insipide, neutre et optiquement inactive. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en jaune foncé; l'acide nitrique chaud forme avec elle une liqueur verte bleuâtre qui laisse bientôt déposer une substance résineuse soluble dans l'alcool en reproduisant la même coloration verte qui passe bientôt au rouge brun.

La potasse en fusion transforme l'oxyleucotine en un acide cristallisable qui n'est pas l'acide protocatéchique.

La *leucotine*, $C^{44}H^{20}O^{12}$, donne avec les acides sulfurique et nitrique les mêmes réactions que l'oxyleucotine; elle est très-soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther. Elle constitue des prismes incolores, fusibles à 97°. Elle est inactive sur la lumière polarisée.

Les eaux mères alcooliques dans lesquelles on a obtenu en premier lieu le mélange des trois substances dont il a été question ci-dessus, retiennent en solution l'*hydrocotoïne* $C^{44}H^{20}O^{12}$. En les évaporant on obtient une résine qui, traitée par la potasse très-diluée, cède à celle-ci une matière qui, par addition d'acide chlorhydrique à la liqueur, se sépare sous forme de précipité rougeâtre, floconneux. En reprenant ce précipité par une petite quantité d'alcool chaud, on obtient par refroidissement des cristaux d'hydrocotoïne. Celle-ci, purifiée par de nouvelles cristallisations, forme des prismes brillants, jaunes; elle est sans saveur, inactive sur la lumière polarisée, fusible à 98°. Les alcalis la dissolvent en formant des liqueurs jaunes que tous les acides et même l'acide carbonique précipitent. L'acide sulfurique concentré la dissout en formant une liqueur

jaune; elle colore en pourpre l'acide azotique chaud. Chauffée avec un mélange de magnésie et d'acide sulfurique elle dégage un composé à odeur de jacinthe, qui se forme également quand on calcine sa combinaison plombique.

Une étude nouvelle de la *cotoïne* permet aux auteurs de rectifier et de compléter ce qui a été dit antérieurement de ce composé. Son point de fusion est 130° et non 124°. Sa formule serait $C^{44}H^{18}O^{12}$. Elle pourrait donc être un homologue de la paracotoïne $C^{38}H^{12}O^{12}$ dont elle diffère par $3C^2H^2$. Quand on purifie la cotoïne par des cristallisations dans l'eau bouillante, les derniers produits fractionnés contiennent des quantités croissantes d'une nouvelle substance, la *cotonétine*.

La *cotonétine*, $C^{40}H^{16}O^{10}$, se distingue facilement de la cotoïne par la forme de ses prismes. Elle fond à 74°, se dissout facilement dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, se dissout peu dans l'eau. L'acide azotique la colore en rouge sang. Sa solution alcoolique se colore en rouge brun par le perchlorure de fer.

D'après M. Jobst, la paracotoïne peut être employée avec succès en thérapeutique pour combattre les diarrhées.

Sur quelques principes du jasmin sauvage (Gelsemium sempervirens); par M. C. Robbins (1). — Depuis un certain temps on fait usage aux États-Unis du Gelsemium sempervirens dont on vante les propriétés thérapeutiques.

M. Wormsley a constaté que le précipité obtenu en ajoutant du sous-acétate de plomb à une solution d'extrait hydro-alcoolique de racine de gelsemium, renferme un composé particulier qu'il a désigné sous le nom d'acide gelsémique. M. Robbins ayant repris cette étude a reconnu que l'acide gelsémique n'est autre chose que l'esculine découverte dans le marronnier d'Inde; il présente la réaction si caractéristique et si sensible de l'esculine : la solution jaune d'esculine dans l'acide azotique prend une couleur rouge sang très-intense quand on l'additionne d'ammoniaque.

Dans la liqueur de laquelle on a séparé le précipité plombique, M. Robbins a isolé un alcaloïde auquel il a donné le nom

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1182.

de *gelsémine*. Pour préparer ce composé, on précipite par l'acide sulfhydrique le plomb tenu en solution et l'on agite le liquide avec de l'éther qui enlève toute trace d'esculine. On chasse l'éther dissous par la chaleur et l'on ajoute de la potasse en excès qui forme un précipité floconneux. Celui-ci est la gelsémine. On le purifie en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en le précipitant de nouveau par la potasse, puis en le dissolvant dans l'éther. Le produit obtenu est amorphe, alcalin, doué d'une saveur amère, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans le chloroforme et dans l'éther; il se conduit comme un alcaloïde, mais les sels qu'il forme n'ont pu être obtenus cristallisés. La gelsémine obtenue par évaporation de sa solution éthérée forme un vernis incolore et liquide. Les solutions de ses sels précipitent les réactifs généraux des alcaloïdes. L'acide azotique la dissout en se colorant en jaune verdâtre; il en est de même de l'acide sulfurique, mais dans ce cas la liqueur passe bientôt au rouge brun. La solution sulfurique additionnée de bichromate de potasse se colore en cerise qui passe bientôt au vert. L'oxyde ceroso-cérique colore en rouge cerise la gelsémine.

Les analyses de l'auteur conduisent à donner au nouvel alcaloïde la formule $C^{22}H^{19}AzO^{4}$.

Le chlorhydrate de gelsémine, administré à la dose de 12 milligrammes à un pigeon, a déterminé la mort de celui-ci.

E. Jungfleisch.

Errata. — Page 264. Vin créosoté. *Au lieu* d'alcool, *lisez* alcool à 80°.

Le Gérant : Georges MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Sur l'équivalent des composés organiques; par M. Berthelot.

On a dit quelquefois que l'équivalent des composés organiques était en désaccord avec les formules minérales, les [illegible]les organiques étant de moitié trop fortes par rapport à ces dernières. Il ne serait pas nécessaire de relever aujourd'hui une opinion oubliée, si M. Wurtz ne l'avait reproduite dans une discussion récente, en affirmant qu'aucune réaction de la chimie organique ne donne naissance à la formation d'un poids d'eau représenté par HO = 9. Il y a là une erreur manifeste, qu'il importe de ne pas laisser s'accréditer plus longtemps. En effet, la formation de ce poids d'eau HO = 9 se présente au contraire comme un résultat normal dans une multitude de réactions; de celles, à la vérité, que les atomistes ont fini par oublier, après être d'abord convenus tacitement de ne plus les mentionner, bien qu'elles ne soient ni moins réelles, ni moins essentielles que les autres.

Soit, par exemple, la détermination de l'équivalent de l'acide acétique; pour tous les chimistes, cet équivalent est regardé comme égal à 60. On le détermine par plusieurs méthodes, dont les principales sont les suivantes :

1° On détermine le poids d'acide acétique capable de produire 1 équivalent, soit 1 gramme d'hydrogène, en dissolvant un métal (zinc, fer, potassium, etc.),

$$C^4H^4O^4 + Zn = C^4H^3ZnO^4 + H.$$

C'est précisément la même méthode que pour l'acide chlorhydrique et les acides minéraux univalents.

Si l'on prétendait définir comme poids moléculaire de l'acide acétique le poids capable de mettre en liberté une molécule d'hydrogène, c'est-à-dire 2 grammes, d'après les conventions des atomistes, alors le poids moléculaire de l'acide acétique deviendrait nécessairement égal à 120, c'est-à-dire double d'un équivalent. Ce raisonnement est identique à celui

que M. Wurtz applique à la détermination du poids moléculaire du potassium :

$$\begin{cases} (K)^2 + 2HCl = 2KCl + H^2, \\ (C^4H^4O^4)^2 + Zn^2 = (C^4H^3ZnO^4)^2 + H^2. \end{cases}$$

2° On détermine le poids d'acide acétique capable de mettre en liberté 1 équivalent, soit 9 grammes d'eau, en agissant sur un oxyde (chaux, baryte, oxyde de zinc, oxyde de plomb, oxyde d'argent) :

$$C^4H^4O^4 + AgO = C^4H^3AgO^4 + HO.$$

C'est toujours la même méthode que pour les acides minéraux.

Si l'on voulait, au contraire, prendre comme poids moléculaire d'acide acétique le poids qui met en liberté une molécule d'eau, soit $H^2O^2 = 18$, au sens des atomistes, le poids moléculaire de l'acide acétique serait encore nécessairement porté à 120, c'est-à-dire doublé :

$$(Є^2H^4Θ^2)^2 + Ag^2Θ = (Є^2H^3AgΘ^2)^2 + H^2Θ.$$

Cette conclusion serait une conséquence logique de la notation atomique; mais la notation équivalente n'a point à en répondre.

On voit par là qu'en chimie organique comme en chimie minérale, l'équivalent de l'eau, $HO = 9$, celui de l'hydrogène, $H = 1$, et celui de l'acide acétique, $C^4H^4O^4 = 60$, représentent trois poids corrélatifs. On peut donner la même démonstration pour l'alcool, $C^4H^6O^2$, et pour l'éthylène, C^4H^4, en tant que susceptibles de dégager 1 gramme d'hydrogène par l'action du potassium, ou de se combiner directement avec un poids d'acide chlorhydrique équivalent, $HCl = 36,5$; et ce genre de démonstration, fondé sur des combinaisons directes ou des substitutions équivalentes, s'étend à tous les composés organiques (1).

(1) Il importe de rappeler que nous avons reproduit *in extenso* dans les numéros de juillet (p. 30 et 49), d'août (p. 113 et 119), de septembre (p. 217, 222, 223 et 229), d'octobre (p. 297, 303, 305, 306, 309) l'intéressante discussion qui a eu lieu à l'Académie des sciences entre MM. Sainte-Claire-

Quelques observations sur le mécanisme des réactions chimiques; par M. Berthelot.

1. J'ai observé quelques faits nouveaux relatifs à l'oxydation directe des sels haloïdes et des acides sulfureux et arsénieux, faits intéressants pour l'analyse chimique, et surtout pour l'étude des mécanismes généraux qui président aux réactions. En voici le résumé :

2. *Sels haloïdes.* — Les sels haloïdes, légèrement humectés, absorbent l'ozone dès la température ordinaire; le fait est bien connu pour l'iodure de potassium, qui produit ainsi de l'iodate avec un peu d'iode libre. J'ai reconnu qu'il en est de même pour le chlorure de potassium, qui produit du chlorate, et pour le bromure, qui produit du bromate, toujours en petite quantité. La théorie thermique de ces réactions mérite de nous arrêter.

En effet, l'absorption de l'oxygène ordinaire par l'iodure de potassium dégage de la chaleur, soit + 44,1 pour IO^6K; *à fortiori* l'absorption de l'ozone. Au contraire, le changement du chlorure de potassium en chlorate par l'oxygène ordinaire absorberait — 11,0; celui du bromure en bromate. — 11,1. C'est donc l'énergie supplémantaire résidant dans l'ozone, soit + 29,6 pour O^6, quantité supérieure à 11,0, qui est consommée par la synthèse directe du chlorate et du bromate de potasse.

Une telle différence entre les conditions thermiques de l'oxydation de l'iodure de potassium et celles des deux autres sels haloïdes donne à penser que la première oxydation pourrait être réalisée au moyen de l'oxygène libre, ce corps étant incapable d'ailleurs d'agir sur le chlorure et le bromure, du moins à des températures inférieures à celles de leur dissociation. C'est en effet ce que j'ai observé.

L'iodure de potassium pur, desséché avec soin, a été placé dans un tube de verre dur, séché lui-même à l'avance, puis

---

Deville, Wurtz, Berthelot et Fizeau, sur la loi des volumes de Gay-Lussac, les densités de vapeur, les équivalents chimiques, la théorie et la notation atomiques. P.

rempli d'oxygène sec; j'ai fermé le tube à la lampe et chauffé le tout vers 400 à 450°, en prenant soin de ne pas fondre le sel : j'ai constaté, après refroidissement, qu'une partie de l'oxygène avait été absorbée, avec production d'iodate de potasse.

Cependant on observe une complication, qui se retrouve dans l'oxydation de l'iodure de potassium par l'ozone, à savoir la mise en liberté d'une certaine dose d'iode; ou plus exactement (avec les corps secs) la formation d'un peu d'iodure de potassium ioduré. En même temps la matière prend une réaction alcaline. Cette dernière réaction, propre à l'ozone aussi bien qu'à l'oxygène (1), n'a jamais été interprétée nettement jusqu'ici : elle est d'autant plus certaine dans mon expérience, que j'opère avec des matières sèches, dans des conditions qui impliquent nécessairement la production de la potasse anhydre. Les relations thermiques qui existent entre les oxydes alcalins et les iodures ne permettent pas d'admettre un déplacement simple et direct de l'iode par l'oxygène, lequel ne pourrait guère avoir lieu qu'avec absorption de chaleur. Mais le résultat peut être interprété, en admettant que la potasse perd une partie de son énergie, c'est-à-dire dégage de la chaleur, en contractant avec l'iodate de potasse une combinaison spéciale, telle que serait un iodate tribasique, analogue au phosphate. La réaction réelle serait alors la suivante :

$$4KI + O^8 = IO^6,3KO + KI^3.$$

On peut citer à l'appui de l'existence d'un iodate basique de potasse la circonstance suivante : si à une solution neutre d'iodate de potasse, formée au moyen d'acide iodique pesé et de potasse ajoutée en rapports équivalents, on ajoute une nouvelle dose de potasse, il se produit un certain dégagement de chaleur, faible à la vérité, mais incontestable :

IO^6H ($1^{éq.} = 1^{lit.}$) + KO ($1^{éq.} = 1^{lit.}$) à 12°, dégage :	+ 14,30	} + 0,22	
IO^6H ($1^{éq.} = 1^{lit.}$) + 2KO » » »	+ 14,52	}	
IO^6H ($1^{éq.} = 1^{lit.}$) + 4KO » » »	+ 14,86		+ 0,58

Je dois dire que je n'ai pas réussi à isoler un iodate basique,

(1) M. Houzeau reconnait l'ozone par cette mise en liberté de l'alcali.

en évaporant les liqueurs; probablement parce que l'iodate neutre, sel moins soluble, se dépose d'abord et amène ainsi l'élimination totale de l'acide iodique. La tendance à la formation d'un iodate basique et à celle d'un iodate acide simultanément (celui-ci, $IO^6K.IO^6H$, facile à obtenir cristallisé, comme on sait) se manifeste encore lorsqu'on dissout dans l'eau de grandes quantités d'iodate de potasse neutre et que l'on évapore à cristallisation. En effet, les premiers cristaux sont plus pauvres en potasse de quelques centièmes que le sel neutre, et ils offrent une réaction acide; le liquide, concentré de nouveau, dépose de l'iodate neutre. Après cinq ou six dépôts consécutifs, il reste une eau mère fortement alcaline.

On voit que l'acide iodique se rapproche par certains caractères des acides polybasiques, tels que l'acide phosphorique, aptes à former également des sels basiques et des sels acides. Mais je ne veux pas insister davantage; il me suffit d'avoir expliqué une réaction demeurée jusqu'ici obscure, et d'avoir montré que l'iodure de potassium absorbe l'oxygène libre.

Cette propriété explique aussi pourquoi il est si difficile d'obtenir de l'iodure exempt de toute trace d'alcali et d'iodate. La fusion ignée du sel, loin de le purifier, expose à y introduire de l'oxygène.

On voit encore qu'il se produit vers le rouge sombre, entre l'iodate de potassium, l'iodure de potassium et l'oxygène, un véritable phénomène de dissociation; seulement la réaction paraît se compliquer en raison de la formation de deux composés accessoires : l'iodate basique et l'iodure ioduré, indispensables à l'équilibre entre les deux réactions contraires.

3. *Acide iodique.* — J'ai cherché à étendre ces observations à la formation de l'acide iodique, composé produit avec dégagement de chaleur :

$$I + O^5 = IO^5 \text{ anhydre dégagerait} \ldots\ldots \quad +23,4.$$

Mais je n'ai observé aucun indice de combinaison directe avec l'oxygène ordinaire, les éléments étant secs ou humides, ni à froid, ni à 100° (dix-huit heures de contact), ni vers 300° en tube scellé, ni en les faisant passer à travers un tube de

porcelaine chauffé au rouge sombre. On observe seulement la production d'une trace d'iodure, due à l'attaque du verre.

La formation de l'acide iodique n'est pas la seule oxydation exothermique qui ne s'effectue pas directement.

4. *Acide sulfureux.* — Le changement de l'acide sulfureux en acide sulfurique donne lieu à des observations analogues. La production de l'acide sulfurique anhydre

$$SO^2 + O = SO^3 \text{ dégagerait} \ldots\ldots + 17,2.$$

Cependant cette réaction, au moyen des corps secs, n'a pas lieu directement à la température ordinaire; même lorsqu'on maintient les deux gaz en contact à 100° pendant quarante-huit heures, on n'observe aucun indice de combinaison. Mais vient-on à ajouter de l'eau, la réaction s'opère peu à peu et transforme l'acide sulfureux dissous en acide sulfurique étendu. Ce dernier phénomène est bien connu des chimistes; il répond à un dégagement de chaleur double du précédent :

$$SO^2 \text{ dissous} + HO + O = SO^3, HO \text{ dissous} \ldots\ldots + 32,2.$$

Dans les conditions de l'état naissant, la réaction s'opère également, au moins sur une portion de matière. On sait, en effet, que la combustion du soufre chauffé dans l'oxygène sec engendre toujours, en même temps que de l'acide sulfureux, une certaine dose d'acide sulfurique anhydre : ici le travail préliminaire qui détermine la dernière formation représente une sorte d'*entraînement*, produit par la formation initiale de l'acide sulfureux et en vertu du travail moléculaire traduit par un dégagement de chaleur dans cette première formation.

A froid même, lorsque le soufre et l'oxygène secs (ou plutôt l'ozone) s'unissent sous l'influence de l'effluve électrique, il y a également production d'une certaine dose d'acide sulfurique anhydre.

5. *Acide arsénieux.* — L'oxydation de ce corps et son changement en acide arsénique donnent lieu à des remarques de même ordre. A l'état anhydre, ce changement

$$AsO^3 + O^2 = AsO^5 \text{ dégagerait} \ldots\ldots + 32,4;$$

mais il n'a lieu ni à froid, ni en chauffant les deux composants

en tube scellé, à 100°, pendant 48 heures, comme je l'ai vérifié.

En présence de l'eau, c'est-à-dire dans l'état dissous, la combinaison dégagerait un peu plus de chaleur, soit +39,2.

Cependant, à la température ordinaire, elle n'a pas lieu d'une manière appréciable, que l'acide soit dissous dans l'eau pure ou dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique (deux mois de contact). Vient-on à chauffer les liqueurs à 100°, il y a une absorption d'oxygène très-sensible, quoique fort lente. Avec l'acide arsénieux et l'eau pure à 100°, au bout de quarante-huit heures, un seizième de l'oxygène nécessaire pour une oxydation intégrale a été trouvé absorbé. Dans une solution chlorhydrique, après vingt heures à 100°, il y avait un dixième d'oxygène absorbé. Le rôle de l'*échauffement* est ici manifeste.

Celui des *actions de présence* ne l'est pas moins, lorsqu'on introduit une lame de platine, en partie immergée dans la solution arsénieuse (solution chlorhydrique) : cette lame détermine ici, comme dans d'autres cas bien connus, une absorption lente d'oxygène. Au bout de deux mois à froid, l'absorption d'oxygène s'élevait au delà du septième de la quantité possible. Dans un autre essai, elle a atteint le cinquième. A 100° au bout de vingt heures, l'absorption s'élevait à près d'un équivalent d'oxygène, c'est-à-dire qu'elle avait été fort accélérée par la présence du platine.

Il résulte de ces observations qu'il faut se garder de mettre des lames de platine en contact avec l'acide arsénieux, lorsqu'on veut doser l'ozone dans l'air ou dans tout autre gaz, au moyen de ce réactif. La présence d'une lame d'argent expose à des erreurs plus considérables encore : car elle donne lieu à des effets complexes, dans lesquels l'argent intervient chimiquement, avec formation d'un chloro-arséniure noirâtre.

Les actions chimiques prédisposantes peuvent être manifestées d'une autre manière, en rendant alcaline la solution d'acide arsénieux. En effet, la transformation de l'arsénite de soude dissous en arséniate

$AsO^3,3KO$ dissous + O^2 = $AsO^5,3KO$ dissous, dégage. . . . . + 67,3;

soit près du double de la chaleur dégagée par l'absorption d'un même poids d'oxygène au moyen de l'acide arsénieux libre.

Aussi l'absorption de l'oxygène devient-elle bien plus rapide à 100°. Après vingt heures à 100°, les $\frac{4}{5}$ de l'arsénite étaient changés en arséniate. A froid, l'absorption de l'oxygène par l'arsénite alcalin s'élevait à peine à un ou deux centièmes au bout de deux mois; mais, en présence d'une lame de platine, elle a atteint les $\frac{4}{5}$ de l'oxygène nécessaire pour une oxydation complète.

Mémoire sur les combinaisons du chlorhydrate d'ammoniaque avec les chlorures de potassium et de sodium; par M. E. Chevreul.

J'ai trouvé dans le guano des cristaux cubiques formés de chlorure de sodium et de chlorhydrate d'ammoniaque. Un composé analogue existait dans un fragment de peau de phoque, faisant partie de ce guano. Je suis loin de m'exagérer l'importance de cette combinaison; cependant, quand on s'occupe de l'analyse immédiate organique, que l'on sait la grande influence de l'eau sur les propriétés physiques des tissus organiques, et les modifications qu'elle reçoit des matières inorganiques qu'elle peut dissoudre, les composés de l'ordre de ceux sur lesquels j'appelle l'attention ne manquent pas d'intérêt, surtout si l'on réfléchit qu'il peut exister dans ces liquides aqueux des êtres vivants. Tel est le motif qui m'a déterminé à soumettre aux expériences que je vais décrire les combinaisons que le chlorhydrate d'ammoniaque peut contracter avec le chlorure de potassium et le chlorure de sodium.

J'ai fait des solutions de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de potassium, ainsi que de chlorure de sodium, en diverses proportions d'équivalents, à savoir :

N° 1, équivalents égaux de chlorhydrate et de chlorure.
N° 2, 1 équivalent de chlorhydrate et 2 de chlorure.
N° 3, 1 équivalent de chlorhydrate et 3 de chlorure.
N° 4, 2 équivalents de chlorhydrate et 1 de chlorure.
N° 5, 3 équivalents de chlorhydrate et 1 de chlorure.

Les solutions de chaque numéro étaient mises dans un cris-

tallisoir cylindrique de verre de 0m,18 de diamètre et de 0m,07 de profondeur, lequel était reçu dans un vase plus grand, afin d'éviter les inconvénients du *grimpement des cristaux* hors du cristallisoir

Les cristallisoirs reposaient sur un plan à claire-voie, placé dans une caisse en bois au fond de laquelle se trouvait un lit de morceaux de chaux grasse de la grosseur d'un œuf.

On a obtenu deux sortes de cristaux des *cubes* et des dendrites formées d'*aiguilles* rappelant la forme du chlorhydrate d'ammoniaque.

Chlorhydrate d'ammoniaque........	669
Chlorure de potassium...........	932
Chlorure de sodium.............	730

Le procédé d'analyse des composés dont cette note est l'objet est des plus simples : il consiste à chauffer dans un tube de verre fermé à un bout, de 0m,15 de long et de 0m,010 à 0m,012 de diamètre intérieur, 1 gramme de composé réduit en poudre très-fine, afin d'éviter toute décrépitation, lequel gramme a été exposé à une température de 90° jusqu'à ce qu'il ne perdît rien de son poids. Le chlorhydrate d'ammoniaque se sublime et l'on pousse la chaleur jusqu'à ce que le chlorure de potassium ou de sodium présente une fonte tranquille et absolument transparente; il doit y avoir un intervalle de 3 centimètres au moins entre le chlorure et le sublimé.

On coupe le tube en deux, on pèse la partie qui tient le *sublimé*, on dissout celui-ci par l'eau, et l'on pèse ensuite le tube séché.

On procède de même à la pesée du *chlorure fixe*.

Toutes les analyses ont présenté la somme des poids du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure, égale au poids du composé avant qu'il fût soumis à la chaleur.

Il faut ajouter que deux faits avaient été constatés :

Le premier, que le *sublimé* ne tenait pas de chlorure fixe;

Le second, que le *chlorure fixe fondu*, traité par l'eau de potasse dans un tube, ne dégageait aucune vapeur ammoniacale par la chaleur.

I. — *Composés cubiques de chlorhydrate d'ammoniaque (sel ammoniac), de chlorure et de potassium.*

	Chlorure de potassium.
Vingt analyses du n° 1 (solution à équivalents égaux) ont donné une moyenne, pour 1 équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque, de.	10,75
(Les deux extrêmes des vingt analyses étaient 2,53 — 20,57.)	
Dix analyses du n° 2 (sel : 1 équivalent + 2 équivalents de chlorure de potassium) ont donné une moyenne de.	22,90
(Les deux extrêmes des dix analyses étaient 6,66 — 39,00.)	
Treize analyses du n° 3 (sel : 1 équivalent + 3 équivalents de chlorure de potassium) ont donné une moyenne de.	31,87
(Les deux extrêmes des treize analyses étaient 7,24 — 67,34.)	
Huit analyses du n° 4 (sel : 2 équivalents + 1 équivalent de chlorure de potassium) ont donné une moyenne de.	12,20
(Les deux extrêmes des huit analyses étaient 5,06 + 19,62.)	
Six analyses du n° 5 (sel : 3 équivalents + 1 équivalent de chlorure de potassium) ont donné une moyenne de.	7,20
(Les deux extrêmes des six analyses étaient 4,21 + 8,22.)	

Ces expériences ne me laissent aucun doute sur l'affinité existant entre le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorure de potassium ; dans les circonstances où j'ai opéré, j'ai obtenu des combinaisons en proportions indéfinies ; mais loin de moi la pensée que des combinaisons qui sont dans ce cas ne pussent donner lieu à des composés définis, si les circonstances extérieures aux composés étaient constantes dans toute la durée de leur formation.

C'est à cette variation des circonstances extérieures que j'attribue le résultat du n° 4, où la solution, contenant 2 de chlorhydrate d'ammoniaque et 1 de chlorure, m'a donné une moyenne représentant plus de chlorure que la moyenne du n° 1, contenant des équivalents égaux de sel et de chlorure.

II. — *Composés cubiques de chlorhydrate d'ammoniaque (sel ammoniac) et de chlorure de sodium.*

Nous avons vu que les cinq solutions de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de potassium ont donné des *cubes* formés de proportions variables des deux composés.

A ma grande surprise, les cinq solutions de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de sodium, dont la forme est cubique comme celle du chlorure de potassium et du chlorhydrate, se sont comportées bien différemment et les solutions seules n°s 1, 2 et 3 de chlorure de sodium ont donné des *cubes;* les n°s 4 et 5, dans lesquels le chlorhydrate était représenté par 2 et 3 équivalents relativement au chlorure de sodium, n'ont donné que des cristaux en aiguilles rappelant la forme du chlorhydrate. J'ai voulu suivre moi-même ces cristallisations dans mon laboratoire des Gobelins, jour par jour pour ainsi dire, durant plusieurs mois : je n'ai aperçu de cubes que dans les dernières eaux mères et un mélange de sel et de chlorure représenté, pour le n° 4, par environ 437 grammes et pour le n° 3 par environ 496 grammes; je n'ai pas obtenu plus de 5 décigrammes de cubes.

Ces résultats expliquent ceux des solutions, n°s 1, 2 et 3, qui seules nous présentent des cubes.

N° 1 (*solution*) :

Les cubes recueillis en premier étaient représentés par :

Chlorhydrate d'ammoniaque.	1,181
Chlorure de sodium.	1,00

Des cubes recueillis en second :

Chlorhydrate d'ammoniaque.	1,00
Chlorure de sodium.	3,39

Des cubes recueillis en dernier :

Chlorhydrate d'ammoniaque.	1,00
Chlorure de sodium.	82,39

N° 2 :

	Chlorure de sodium. éq.
Six analyses du n° 2 (sel : 1 équivalent + 2 équivalents de chlorure de sodium) ont donné une moyenne de. . .	571,14

(Les deux extrêmes des six analyses étaient 130 et 1831.)

N° 3 :

Sept analyses du n° 3 (sel : 1 équivalent + 3 équivalents de chlorure de sodium) ont donné une moyenne de. .	658,3

(Les deux extrêmes des sept analyses étaient 304,56 et 912,60.)

III. — *Cristallisations en dendrites.*

Je n'ai pas la même certitude de l'exactitude des analyses des cristallisations en dendrites-aiguilles que de celle concer-

nant les cristallisations cubiques, à cause de la différence des surfaces des cristallisations relativement à l'eau mère que ces surfaces peuvent retenir.

Quoi qu'il en soit, les aiguilles de sel et de chlorure de potassium m'ont donné les résultats suivants :

Équivalents :	Chlorhydrate d'ammoniaque. .	3,60	9,3	21
	Chlorure de potassium.	1,00	1,0	1

Les aiguilles de sel et de chlorure de sodium :

Équivalents :	Chlorhydrate d'ammoniaque. .	2,60	3,1	53,5
	Chlorure de sodium.	1,00	1,0	1,0 »

Note sur le dosage du manganèse, du nickel, du zinc et du plomb; par M. Alfred Riche.

Les recherches que je poursuis depuis plusieurs années sur les alliages m'ont conduit à perfectionner le dosage des métaux, et ce sont ces modifications, décrites avec détail dans un mémoire sur ce sujet, que je me propose de résumer.

J'ai fait voir antérieurement que le cuivre peut être déterminé, avec la plus grande rigueur, en liqueur nitrique par l'action de la pile ; c'est encore par le courant électrique que je dose le manganèse, le nickel, le zinc et le plomb.

I. *Manganèse.* — *a.* Si la liqueur ne renferme que ce métal à l'état de sulfate ou de nitrate, on le soumet à l'action d'un élément Bunsen, lorsque le manganèse est en petite quantité, ou de deux éléments. L'opération s'exécute dans un creuset de platine maintenu dans un bain-marie vers 70 à 90°. Le manganèse se porte à l'état de bioxyde sur le creuset qui forme le pôle positif ; l'électrode négative est une spirale de platine. Lorsque le manganèse a disparu de la liqueur, on la décante sur un filtre qu'on lave et qu'on incinère dans le creuset taré : 250 milligrammes d'oxyde sont déposés en cinq heures. La séparation serait plus lente à froid, on l'activerait en employant trois éléments : 750 milligrammes sont précipités en huit heures.

La sensibilité de la méthode est démontrée par les essais suivants :

1° On a soumis au courant 50 centimètres cubes d'une liqueur fournissant par calcination $\frac{1}{2}$ milligramme d'oxyde de manganèse : le pôle positif se tapisse d'un enduit de bioxyde, et le liquide décanté, soumis à l'évaporation, ne se colore pas lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de soude en fusion.

2° On a utilisé ce mode de dosage pour reprendre une question encore controversée, l'existence du manganèse dans le sang. Je ne citerai qu'une expérience parmi beaucoup d'autres. On a pris du sang défibriné dont on a pesé deux fois 500 grammes. Une de ces portions a été incinérée ; dans l'autre, on a préalablement ajouté 1 centimètre cube d'une liqueur titrée fournissant 1 milligramme d'oxyde Mn^3O^4. La première a donné moins de 1 milligramme d'oxyde ; dans la seconde, on a obtenu de 1,5 à 2 milligrammes de cet oxyde.

3° Une liqueur renfermant un millionième de gramme se colore en rose très-manifeste, à froid, par l'action du courant, et la coloration est encore sensible avec une dose dix fois plus faible.

b. Le manganèse se dose aussi exactement en présence du cuivre, du nickel, du cobalt, du zinc, du magnésium, de l'aluminium et des sels alcalins et alcalino-terreux.

Le manganèse ne peut pas être déterminé lorsqu'il est accompagné d'une forte proportion de fer. Le bioxyde se comporte comme dans le travail du verre, il est réduit à l'état de sel de protoxyde qui reste en dissolution.

Il faut, dans cette circonstance, précipiter le fer par le carbonate de baryte, puis soumettre la liqueur filtrée au courant.

II. *Nickel.* — *b.* La pile me sert fréquemment pour l'analyse de minerais de la Nouvelle-Calédonie, qui renferment du nickel, de la magnésie, et souvent du cobalt et du manganèse. Jusqu'à ce jour, on se contentait de doser le nickel par précipitation dans une liqueur ammoniacale, mais souvent ce métal entraînait de la magnésie au pôle négatif. On se débarrasse de celle-ci en dissolvant le dépôt dans l'acide nitrique, puis on chasse ce dernier par de l'acide sulfurique, et l'on expose la

liqueur au courant de deux éléments qui précipitent le nickel à l'état de pureté.

III. *Zinc.* — *c.* On fait une solution sulfurique ou nitrique de ce métal, on la sature par l'ammoniaque, de façon à redissoudre le précipité d'oxyde, et l'on y ajoute un excès d'acide acétique. Cette liqueur, exposée à froid à l'action de deux éléments, donne un dépôt très-adhérent sur le pôle négatif qui est formé par un cylindre ou une lame de platine préalablement tarée.

d. Un essai de laiton peut se faire en quelques heures par ce moyen. La liqueur est soumise à l'action d'un élément à chaud : le cuivre se sépare seul sur l'électrode négative. On enlève celle-ci, on précipite le fer dans la liqueur par l'ammoniaque, et dans ce liquide filtré on dépose le zinc, comme on vient de l'indiquer, avec deux éléments. Un dixième de milligramme est précipité en quelques instants.

IV. *Plomb.* — *e.* Si ce métal est seul dans une liqueur nitrique, on l'expose à l'action d'un élément, soit à chaud, soit à froid. Le bioxyde de plomb se porte en totalité, sous forme d'un enduit très-adhérent, sur le creuset formant l'électrode positive. La liqueur est siphonnée sans arrêter le courant, puis remplacée par de l'eau qu'on décante deux ou trois fois, et le creuset taré est séché vers 110°, puis pesé. 400 milligrammes sont déposés en cinq heures et 2 grammes en une nuit.

On voit nettement se précipiter sur les parois du creuset le plomb contenu dans une liqueur qui n'en renferme que 2 centièmes de milligramme.

f. Le plomb se dose avec la même rigueur en présence de fortes proportions d'argent, de fer, de zinc, de nickel, de cobalt, d'alumine, de magnésie et de métaux alcalins ou alcalinoterreux.

L'essai des bronzes, alliages qui contiennent d'ordinaire de l'étain, du cuivre et de petites quantités de zinc, de plomb et de fer, devient, en s'appuyant sur les faits signalés ci-dessus, une opération rapide où trois de ces métaux sont dosés sans filtrations ni évaporations par la pesée d'une lame de platine tarée, tandis que cet essai nécessitait des manipulations longues

et délicates, et la détermination du zinc par voie sèche à une haute température très-prolongée. L'acide métastannique étant séparé, on précipite en même temps le cuivre et le plomb avec un élément, on sépare le fer par l'ammoniaque et l'on détermine le zinc dans la liqueur filtrée au moyen de deux éléments.

L'essai du maillechort m'occupe en ce moment.

Ce travail a été exécuté au laboratoire du ministère du commerce, avec le concours dévoué de M. Yver, jeune chimiste attaché à ce laboratoire.

Sur la recherche qualitative et quantitative de l'acide carbonique; par M. E. Pollacci (1).

Il existe de bonnes méthodes pour la recherche et le dosage de l'acide carbonique libre ou combiné; mais lorsque les carbonates sont mêlés avec des sulfites ou des hyposulfites ou qu'on se trouve en présence d'un mélange d'acide carbonique et d'acide sulfureux, les procédés connus deviennent insuffisants ou présentent d'assez grandes difficultés. M. Pollacci propose d'opérer la séparation de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux au moyen du tartrate acide de potasse.

On peut se procurer facilement ce sel à l'état de pureté. La crème de tartre du commerce dissoute à chaud dans l'eau distillée et cristallisée peut être employée pour cet usage; mais si l'on veut avoir un sel parfaitement pur, il convient de dissoudre dans l'eau distillée du tartrate neutre de potasse cristallisé et pur et d'ajouter à la solution un excès d'acide tartrique. Le produit, recueilli sur un filtre, est lavé avec soin avec de l'alcool, afin d'enlever tout l'acide tartrique libre puis desséché; on a ainsi du tartrate acide de potasse que l'on peut considérer comme pur. Il importe qu'il ne reste pas d'acide tartrique libre qui décomposerait à la fois les carbonates, les sulfites et les hyposulfites, tandis que le bitartrate ne décompose que les carbonates.

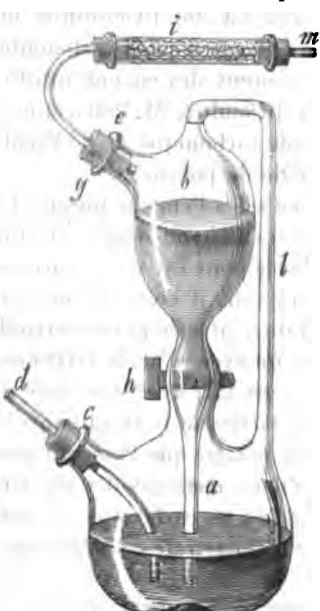
(1) Note présentée à l'Institut lombard en 1877.

Dans une recherche qualitative, il suffira d'ajouter à la matière solide que l'on doit examiner du tartrate acide de potasse bien pulvérisé, puis de l'eau distillée; on obtient ainsi de l'acide carbonique dont on reconnaîtra les caractères par les moyens connus. Si l'on ajoute ensuite au résidu un acide énergique, l'acide sulfurique, par exemple, il se dégagera de l'acide sulfureux facilement reconnaissable.

Si les deux acides étaient libres, il faudrait les combiner à une base et procéder à leur séparation, comme on vient de l'indiquer.

Pour le dosage des acides carbonique et sulfureux, on peut employer l'appareil simple et élégant de Kipp, modifié cependant comme l'indique la figure ci-jointe. L'addition du tube horizontal permet d'employer utilement cet appareil, non-seulement pour la recherche de l'acide carbonique, mais aussi pour celle de l'urée et peut-être d'autres substances.

On introduit dans la partie inférieure *a* de l'appareil par l'ouverture *c* (après avoir enlevé le bouchon traversé par le tube *d*) la substance à analyser, pulvérisée avec soin, exactement pesée et mêlée avec un excès de tartrate acide de potasse, bien divisé et sec. On ferme ensuite l'ouverture *c* au moyen du bouchon muni de son tube. Le robinet *h* étant fermé, on remplit aux trois quarts environ avec de l'eau distillée la partie supérieure *b* en l'introduisant par l'ouverture *e* à laquelle on adapte, au moyen d'un bouchon *g*, le tube *i* rempli de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré. Il convient de placer entre la pierre ponce et le bouchon une légère couche d'amiante, ou mieux encore d'employer des bouchons qu'on



a recouverts d'une solution de gutta-percha dans le sulfure de carbone.

L'appareil étant ainsi disposé, on le pèse exactement, on bouche avec de la gomme élastique l'orifice *d*, on tourne avec précaution le robinet *h*, afin que l'eau puisse s'écouler peu à peu dans le récipient *a*. Il se dégage alors lentement de l'acide carbonique, jusqu'à ce que tout le carbonate soit décomposé, le gaz passe par le tube *l* dans le récipient *b* puis dans le tube *i*, destiné à dessécher le gaz, et enfin dans l'air.

On agite de temps en temps les matières jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Lorsque le dégagement a cessé, on chauffe le récipient *a* sans faire bouillir le liquide qu'il renferme, on agite encore un peu, puis on ouvre le tube *d* et l'on aspire par l'extrémité du tube *m* afin de chasser tout l'acide carbonique contenu dans l'appareil et de le remplacer par de l'air. Après le refroidissement, on pèse de nouveau l'appareil pour avoir le poids de l'acide carbonique dégagé.

Le résidu est ensuite employé pour la détermination de l'acide sulfureux.

Il importe que le dégagement d'acide carbonique soit lent et que ce gaz traverse un long tube rempli de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique.. P.

Recherches sur l'essence de tanaisie; par M. BRUYLANTS, pharmacien, chargé de cours à l'Université de Louvain (1).

L'essence de tanaisie est un liquide mobile, jaunâtre, brunissant facilement sous l'action combinée de l'air et de la lumière. Son odeur est forte et rappelle celle du camphre; sa saveur est brûlante, amère, et laisse un arrière-goût âcre. Sa densité à l'état liquide et à 15° est de 0,923. Lorsqu'on la chauffe, elle entre en ébullition vers 192°, et distille en grande partie entre 194° et 207°; puis le thermomètre monte graduellement jusque vers 270°-280°. Il reste dans la cornue une

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 1877, p. 428.

masse résineuse formant à peu près la dixième partie de l'essence.

Malgré un grand nombre de distillations fractionnées, je ne suis pas parvenu à isoler un corps possédant un point d'ébullition fixe.

Lorsqu'on mélange l'essence de tanaisie avec son volume d'une solution concentrée de bisulfite de sodium et qu'à cette masse on ajoute deux fois son volume d'alcool, une partie de l'essence se dissout, une autre partie vient surnager le liquide sous forme de gouttelettes huileuses pourvu qu'on ait eu soin d'agiter fortement la liqueur. Bientôt on remarque la formation de cristaux au sein du liquide, les gouttelettes paraissent se figer et tombent sous forme de paillettes nacrées au fond du vase.

Lorsque les dernières gouttelettes huileuses ont ainsi disparu, on recueille les cristaux, et, au liquide alcoolique filtré, on mélange deux fois son volume d'éther. On ajoute les cristaux qui s'y forment à ceux que l'on a déjà obtenus. On les lave à l'éther alcoolisé, puis à l'éther anhydre pour enlever l'essence non combinée qui y reste adhérente, et on les fait enfin sécher en les exposant entre des doubles de papier joseph, à une température de 25° à 30°.

Si l'on a employé une solution de bisulfite de sodium préparée fraîchement en faisant passer un courant de SO^2 à travers de l'eau tenant en solution du carbonate sodique; si, en outre, on a eu la précaution d'opérer la combinaison du bisulfite et de l'essence en vase clos, les cristaux obtenus sont pour ainsi dire complétement purs.

Avant de les soumettre à l'analyse, je les ai fait cristalliser dans l'alcool dilué, puis j'y ai dosé le sodium à l'état de sulfate.

1gr,2680 de substance ont donné 0,3755 de sulfate sodique, ce qui correspond à 9,20 pour 100 de sodium.

La formule $C^{10}H^{15}NaSO^{3}$ exige 8,94 pour 100 de sodium.

Ce composé que nous nommerons, en attendant mieux, sulfite de tanacétyl-sodium, constitue des paillettes nacrées, légères, insolubles dans l'éther et la benzine, très-peu solubles dans l'alcool fort, solubles dans l'alcool dilué. Traité par ce dissolvant à l'ébullition, de même que par l'eau, il se décompose; le

bisulfite de sodium est régénéré et le produit organique mis en liberté.

Chauffé sur une lame de platine, il brûle avec flamme et laisse, comme résidu, un mélange de sulfite et de sulfate sodique. Lorsqu'on le met en suspension dans l'eau et qu'on le traite par les acides ou les alcalis dilués, le produit organique vient surnager. Cette dernière réaction a été mise à profit pour isoler l'essence combinée.

Les cristaux ont été chauffés avec une solution diluée de carbonate sodique. Le composé organique distille et est entraîné par les vapeurs d'eau. Le produit huileux, surnageant l'eau, a été décanté, puis séché sur du chlorure de calcium. C'est un corps liquide, incolore, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son odeur ne rappelle que vaguement celle de la plante; sa saveur est brûlante, amère. Il reste liquide jusque vers 15°. Sa densité est 0,918 à 4°. Il bout entre 195°-196°.

La quantité de carbone et d'hydrogène révélée par l'analyse correspond à celle que renferme la formule $C^{10}H^{16}O$.

Deux déterminations de vapeur ont donné les résultats suivants :

	1°	2°
Densité.	5,07	5,11
Poids moléculaire.	147	148

C'est donc bien la formule $C^{10}H^{16}O$ qui revient à ce corps; il est isomère avec le camphre des laurinées, et ses propriétés chimiques, que nous allons passer en revue, permettent de le classer dans les groupes des terpènes et du camphre, groupe intéressant qui, malgré les savantes recherches de nombreux chimistes, n'est encore que fort imparfaitement connu et qui semble former la transition entre les composés de la série grasse et ceux de la série aromatique.

Propriétés chimiques de l'hydrure de tanacétyle.

Action de l'hydrogène. — 15 grammes d'hydrure de tanacétyle, — $C^{10}H^{16}O$ — dissous dans l'alcool à 75° ont été mis en contact avec des fragments d'amalgame sodique (contenant 1 pour 100

de sodium), de telle façon que ceux-ci étaient à peu près submergés.

Après une dizaine de jours de contact, le liquide alcoolique a été versé dans de l'eau acidulée avec l'acide sulfurique : le produit huileux surnageant, décanté, lavé à l'eau, desséché sur le chlorure de calcium, a été soumis à la distillation. Il commence à bouillir vers 195° et passe complétement avant 215°. Quelques distillations fractionnées m'ont permis de séparer 4 à 5 grammes d'un produit bouillant vers 205°-210° et qui se combine au chlorure d'acétyle avec dégagement d'acide chlorhydrique et production d'un éther acétique bouillant vers 220°. Celui-ci a été identifié par l'action qu'il subit de la part d'une solution alcoolique de potasse caustique, qui le transforme en acétate de potassium.

L'hydrure de tanacétyle, sous l'action du l'hydrogène naissant, donne donc un alcool correspondant

$$C^{10}H^{16}O + H^2 = C^{10}H^{18}O.$$

Le *brome* introduit dans l'hydrure de tanacétyle s'y combine violemment; il se développe une grande quantité de chaleur, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique et il se forme une masse résineuse incristallisable.

La réaction n'est pas si violente, si l'on introduit le brome goutte à goutte dans une solution diluée d'essence dans le sulfure de carbone; mais cependant je n'ai pas mieux réussi, de cette façon que de l'autre, à isoler un produit ayant une composition déterminée.

L'action de l'*iode* sur l'hydrure de tanacétyle est moins violente que celle du brome. L'iode s'y dissout en développant peu de chaleur et sans dégagement d'acide iodhydrique; les premières bulles de ce gaz ne se forment que lorsqu'on soumet la masse à l'action de la chaleur. L'ébullition commence vers 125°-130°; le thermomètre monte rapidement jusque vers 210°-220°, il distille alors un corps coloré en violet qui se décompose partiellement en dégageant beaucoup d'acide iodhydrique; dans le ballon, il reste une masse résineuse noirâtre.

Le liquide qui a distillé entre 125°-130° est un mélange d'acide iodhydrique, d'iode et d'un hydrocarbure dont le

point d'ébullition a été ramené à 170°-75° après plusieurs distillations sur des fragments de potasse caustique. Il a été reconnu pour un cymol $C^{10}H^{14}$. Nous verrons plus loin à l'aide de quelles réactions il a été identifié. L'action que subit l'hydrure de tanacétyle de la part de l'iode paraît dont être identique à celle que subit le camphre des laurinées de la part de ce corps.

Lorsqu'on chauffe l'hydrure de tanacétyle jusque vers son point d'ébullition et qu'on y projette alors un fragment de *sodium*, il s'établit une réaction très-vive. Il se dégage de l'hydrogène, et par le refroidissement la masse devient solide. L'eau détruit cette combinaison : il se forme de la soude caustique, et au liquide aqueux vient surnager une huile formée partiellement de résine et d'hydrure de tanacétyle régénéré.

Lorsqu'on fait passer à travers l'hydrure de tanacétyle refroidi un courant d'acide chlorhydrique sec, celui-ci est absorbé en grande quantité ; la coloration se fonce et la température du liquide s'élève sensiblement. Soumis à la distillation, le produit bout vers 200° en se décomposant.

Un dosage de chlore par la méthode Carius a donné les résultats suivants :

0^{gr},4002 de substance ont fourni 0^{gr},2949 de AgCl, ce qui correspond à 18,23 p. 100 de Cl.-$C^{10}H^{16}OHCl$.

Chauffé avec l'eau, ce produit se décompose : l'acide chlorhydrique est absorbé et l'hydrure de tanacétyle régénéré.

L'hydrure de tanacétyle se dissout complétement dans l'*acide sulfurique* concentré avec dégagement de chaleur. Si l'on porte la masse à l'ébullition, il se dégage de l'anhydride sulfureux. Le produit de la réaction, distillé à la vapeur d'eau, donne du cymol.

Si, au lieu de chauffer et de distiller le mélange, on le verse dans l'eau, il vient surnager une huile d'un brun verdâtre, contenant du cymol, de l'essence de tanaisie non modifiée et peut-être quelque peu d'un acide sulfo-conjugué (?).

Lorsqu'on chauffe l'hydrure de tanacétyle avec le *pentasulfure* de phosphore, la masse brunit et se boursoufle fortement ; il se dégage des vapeurs blanches, lourdes, répandant l'odeur nauséabonde des mercaptides et il distille un corps liquide.

Dans la cornue reste une masse brune résinoïde prenant la même odeur.

Le liquide distillé, agité vivement avec du mercure, filtré, puis distillé sur des fragments de potasse caustique, bout à 175°-76°. Sa densité est 4,49 et son poids moléculaire 130.

Soumis à l'oxydation par l'acide azotique dilué, il a donné un corps solide qui, lavé à l'eau froide, puis desséché et sublimé, a été identifié par son point de fusion 176° : c'est l'acide, γ toluique. Traité par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique dilué, il a fourni l'acide téréphtalique, volatil sans se fondre.

L'hydrocarbure $C^{10}H^{14}$ est donc le cymol $(CH^3)—C^6H^4—(C^3H^7)$, c'est-à-dire la méthylpropylbenzine.

Chauffé avec l'*anhydride phosphorique*, l'hydrure de tanacétyle se dédouble, perd une molécule d'eau et donne l'hydrocarbure $C^{10}H^{14}$, le cymol dont je viens de parler. Son point d'ébullition est inférieur à celui du cymol obtenu par le pentasulfure de phosphore, ce qui provient peut-être de ce qu'il est mélangé avec un peu d'hydrocarbure moins carboné. C'est d'ailleurs ce qui a lieu pour le cymol obtenu par l'action de l'anhydride phosphorique sur le camphre des laurinées.

L'action du pentachlorure de phosphore sur l'hydrure de tanacétyle donne naissance aux corps suivants :

1°) Le bichlorure de tanacétyle. . .	$C^{10}H^{16}Cl^2$
2°) Le tanacétène monochloré. . .	$C^{10}H^{15}Cl$
3°) Le cymol CH^3-C^6H^4-C^3H^7. . . .	$C^{10}H^{14}$

Il se forme en outre de l'oxychlorure de phosphore et de l'acide phosphorique.

Chauffé quelques instants avec une solution *ammoniacale d'azotate d'argent*, l'hydrure de tanacétyle donne le miroir argentique caractéristique des aldéhydes.

Tels sont les caractères chimiques de l'hydrure de tanacétyle. Comme on le voit, ses propriétés, hormis celles de se combiner à l'hydrogène, de donner le miroir aldéhydique avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent et de former une combinaison cristalline avec les bisulfites alcalins, hormis ces trois propriétés, ses caractères le rapprochent du camphre.

Sa composition centésimale, l'action qu'il subit de la part de l'iode, du perchlorure de phosphore, des agents de déshydratation et d'oxydation est analogue à celle que subit le camphre. Les produits de décomposition de ces deux corps sont identiques entre eux ; il faut donc admettre que ces deux composés sont isomères, et si dans les derniers temps on a rangé le camphre parmi les acétones, nous pouvons classer l'hydrure de tanacétyle parmi les aldéhydes.

La liqueur alcoolique, après avoir été séparée par filtration des cristaux de sulfite de tanacétyle-sodium, a été additionnée d'éther ; puis le liquide éthéré, décanté, séché au chlorure de calcium a été soumis à la distillation. L'huile abandonnée par le mélange d'éther et d'alcool entre en ébullition vers 170° ; le thermomètre monte rapidement vers 200°, reste quelque temps stationnaire entre 200°-205°, puis monte jusque vers 230°. La distillation fractionnée et plusieurs fois répétée du liquide passant avant 180° m'a permis d'isoler à peu près 5 grammes d'un corps qui, rectifié sur le sodium, passe entre 135°-160°. Sa densité est 5,00 et son poids moléculaire 139.

Il se combine vivement à l'iode en dégageant beaucoup de chaleur. Lorsqu'on chauffe la combinaison, il se dégage de l'acide iodhydrique. Il réagit énergiquement sur un mélange d'acides sulfurique et azotique.

C'est donc un hydrocarbure de la formule $C^{10}H^{16}$ isomère de l'essence de térébenthine.

CONCLUSIONS.

I. L'essence du *tanacetum vulgare* (L) contient :

a) 1 pour 100 d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$;

b) Un mélange formé aux 4/5 à peu près d'un aldéhyde isomère du camphre et répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$ et de 1/5 de l'alcool correspondant $C^{10}H^{18}O$;

c) Un mélange de deux résines : l'une acide, l'autre sans action sur les bases.

II. Le camphre des laurinées, produit par l'action des oxydants sur l'essence de tanaisie, est fourni par l'oxydation de l'alcool.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc.; par MM. C. Friedel et J. M. Crafts.

Nous avons été conduits à réaliser la réaction du chlorure d'aluminium sur les chlorures organiques dans des conditions qui offrent un grand intérêt et en font une méthode générale de synthèse propre à fournir un nombre illimité d'hydrocarbures et même de composés oxygénés. Nous avons pensé qu'en mélangeant un hydrocarbure avec le chlorure organique mis en contact avec le chlorure d'aluminium nous réussirions à obtenir une réaction ayant pour résultat de combiner le radical hydrocarboné du chlorure à l'hydrocarbure moins de l'hydrogène.

C'est en effet ce qui s'opère avec une grande facilité. Ayant mélangé d'abord du chlorure d'amyle avec un excès notable de benzine, et ayant ajouté du chlorure d'aluminium par petites portions, nous avons vu se produire à froid une réaction régulière accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique; il se forme bientôt deux couches, l'inférieure étant colorée en brun. Lorsque l'acide chlorhydrique ne s'est plus dégagé que lentement et avec l'aide de la chaleur, on a séparé les deux couches et on les a traitées isolément par l'eau. Elles ont fourni toutes deux à la distillation, après dessiccation, à peu près les mêmes produits; seulement la couche limpide supérieure renfermait en beaucoup plus forte proportion la benzine et les hydrocarbures bouillant à des températures relativement basses, la couche brune inférieure, qui contenait presque tout le chlorure d'aluminium, a donné surtout les produits bouillant à une température élevée. Il a été facile d'extraire des deux, par un petit nombre de fractionnements, un liquide bouillant entre 185 et 190° et ayant la composition et les propriétés de l'amylbenzine. Cette dernière s'est formée par une réaction qui peut être exprimée empiriquement par l'équation

$$C^6H^6 + C^5H^{11}Cl = HCl + C^6H^5C^5H^{11}.$$

Nous nous sommes assurés immédiatement que cette méthode de synthèse est générale et qu'elle est applicable non-seulement aux chlorures organiques, mais également aux bromures et aux iodures.

En effet, ayant mélangé de la benzine et de l'iodure d'éthyle, puis ayant ajouté du chlorure d'aluminium, nous avons vu se dégager des fumées acides épaisses, renfermant de l'acide iodhydrique et, après traitement à l'eau et distillation, nous avons pu isoler de l'éthylbenzine bouillant entre 133 et 137°. La réaction semble toutefois marcher un peu moins nettement avec les iodures qu'avec les chlorures, et l'on a obtenu une proportion plus grande de produits bouillant à une température élevée. Ceux-ci renferment probablement des benzines dans lesquelles plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par le groupe éthyle, mais ils n'ont encore pu être étudiés complétement.

En opérant avec le bromure de méthyle et la benzine, sous la pression d'une colonne de mercure de 30 centimètres environ, nous avons constaté de même le dégagement de fumées acides, et la production d'hydrocarbures bouillant à une température supérieure à la benzine et renfermant le toluène ou méthylbenzine.

Nous avons obtenu encore le toluène et d'autres benzines méthylées d'une manière beaucoup plus commode, en faisant simplement passer un courant de chlorure de méthyle dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et très-légèrement chauffée. Dans ces conditions, il y a encore dégagement d'acide chlorhydrique et le méthyle du chlorure de méthyle se fixe sur la benzine : on obtient, en fractionnant le produit après l'avoir traité par l'eau, des quantités très-notables de toluène passant vers 111°, puis des produits bouillant plus haut vers les températures d'ébullition du xylène (137°), du mésitylène (163°), du durol ou tétraméthylbenzine (190°) et au-dessus. Il semblerait donc s'être formé des hydrocarbures, tels que la pentaméthylbenzine et l'hexaméthylbenzine non encore connues, à moins que la substitution du groupe méthylique ne se soit opérée dans un ou plusieurs des groupes méthyliques déjà fixés sur la benzine : dans ce cas

on aurait obtenu des benzines éthylées ou même renfermant des radicaux plus complexes de la série grasse. Cette intéressante question n'a pas encore pu être résolue faute de temps.

Nous avons constaté encore que le bromure et l'iodure d'aluminium réagissent sur les chlorures et les iodures organiques de la même manière que le chlorure et fournissent des produits analogues.

Sur la répartition de l'acide carbonique du sang entre les globules rouges et le sérum; par M. L. Fredericq.

On admet généralement que tout ou presque tout l'acide carbonique retenu dans le sang se trouve dans le sérum (ou le plasma) à l'état de combinaison ou de dissolution. Mais cette assertion ne repose sur aucune preuve directe, et se trouve même en désaccord avec les résultats de quelques analyses comparatives de sérum et de sang. J'ai trouvé que les globules rouges du sang veineux de cheval sont capables d'absorber une quantité notable d'acide carbonique, mais toujours moindre que celle que prend un égal volume de sérum; 100 centimètres cubes de sang donnent à l'analyse, par la pompe à mercure, de 6 à 10 centimètres cubes d'acide carbonique de moins que 100 centimètres cubes de sérum.

Voici, comme exemples, deux analyses de sang veineux de cheval (jugulé immédiatement après avoir été assommé à l'abattoir de Villejuif) :

Analyse A.	100^{cc} de sang A : 46^{cc},8 CO^2 (T = 0, P = 760^{mm}).	
	100^{cc} de sérum A : 54^{cc},65 CO^2.	
Analyse B	100^{cc} de sang B : 50^{cc},0 CO^2.	
	100^{cc} de sérum B : 60^{cc},9 CO^2.	

En admettant que le sang de cheval renferme en volume 3 de globules humides pour 7 de sérum, on trouve que les globules rouges de ces deux échantillons de sang contiennent environ moitié moins d'acide carbonique que n'en contient un égal volume de sérum.

Si j'augmente la teneur en acide carbonique en faisant passer un courant de ce gaz à travers du sang de cheval cet excès

d'acide carbonique semble se répartir également entre les globules et le sérum : en effet, la différence absolue entre l'acide carbonique fourni par 100 centimètres cubes de sérum et 100 centimètres cubes de sang reste sensiblement la même. Voici deux analyses de sang de cheval, le premier soumis à un courant d'acide carbonique pendant quelques minutes, le second saturé de ce gaz :

{	100^{cc} de sang. . . .	146^{cc},2 CO^2 (T = 0,P = 760^{mm}).
{	100^{cc} de sérum. . .	153^{cc},3 CO^2.
{	100^{cc} de sang. . . .	222^{cc},0 CO^2.
{	100^{cc} de sérum. . .	232^{cc},0 CO^2.

Je compte reprendre sous peu le même travail en opérant sur du sang non défibriné. Une précaution indispensable à prendre dans ces analyses, c'est d'ajouter un acide aux liquides à analyser. En effet, si le sang se laisse priver de ses gaz d'une façon à peu près complète par le vide et la chaleur, il en est tout autrement du sérum. Ainsi, 100 centimètres cubes de sérum saturés d'acide carbonique, contenant en réalité 219^{cc},2 de CO^2, n'ont donné que 156^{cc},8 par le vide et la chaleur. L'addition d'acide phosphorique récemment bouilli a produit un nouveau dégagement de gaz de 62^{cc},4; total 219^{cc},2.

MM. Mathieu et Urbain, dans leur récent travail sur la coagulation du sang, ne semblent pas avoir tenu compte de ce fait ; aussi les résultats de leurs analyses de sérum ne nous paraissent pas pouvoir être acceptés.

De l'affinité des globules sanguins pour l'acide carbonique; par MM. E. Mathieu et V. Urbain.

Dans la note précédente présentée à l'Académie des sciences, M. Fredericq conteste les résultats des analyses comparatives de sang et de sérum que nous avons publiées ; nous croyons devoir répondre à ces objections, car elles visent une question importante de physiologie. Il s'agit de savoir, en effet, si l'acide carbonique dans le sang des animaux supérieurs est répandu dans le plasma, ou se trouve fixé aux globules, ainsi

qu'on l'admet pour l'oxygène. Cette dernière opinion, que nous avons soutenue, repose sur une série d'expériences personnelles dont voici le résumé :

1° En opérant sur un animal vivant, le sang pris à une grosse artère donne à l'analyse plus d'oxygène et plus d'acide carbonique que le sang pris à une artériole superficielle. Celui-ci est cependant plus séreux, comme le prouve sa moindre densité.

2° Du sang défibriné, saturé d'acide carbonique et soumis à l'action du vide et de la chaleur, dégage plus de gaz acide que le sérum traité de la même manière.

3° De l'hémoglobine, en solution dans l'eau, augmente sensiblement la capacité d'absorption du liquide pour l'acide carbonique. C'est la reproduction, avec l'acide carbonique, des expériences qui prouvent l'affinité de l'hémoglobine pour l'oxygène.

4° Du sang défibriné, additionné d'un sel neutre capable de diminuer son pouvoir absorbant pour l'oxygène, perd du même coup une bonne partie de son pouvoir absorbant pour l'acide carbonique.

5° Le même sang défibriné, additionné de quelques gouttes d'éther ou de chloroforme, acquiert un plus grand pouvoir absorbant et pour l'oxygène et pour l'acide carbonique.

Malgré cet ensemble de preuves, M. Fredericq conteste les résultats de nos analyses : 1° parce que le sang veineux d'un cheval lui a donné moins d'acide carbonique que le sérum ; 2° parce que du sang de cheval et du sérum, saturés d'acide carbonique et traités par le vide, la chaleur et *un acide*, dégagent, le premier 222 centimètres cubes, le second 232 centimètres cubes d'acide carbonique pour 100 de liquide.

La première expérience de notre contradicteur ne peut justifier une telle conclusion. Pendant le battage du sang à l'air pour le défibriner, nous avons montré que l'oxygène déplace dans les globules une certaine quantité d'acide carbonique qui passe dans le sérum : de là la possibilité de constater une proportion de ce dernier gaz plus élevée dans le sérum que dans les globules.

La deuxième expérience citée par M. Fredericq lui a fourni des résultats en contradiction complète avec ceux que nous avons toujours obtenus. Une telle divergence est due en partie à l'emploi de l'acide phosphorique pour chasser tout l'acide carbonique du sérum ; cette addition d'un acide, sur laquelle insiste l'auteur, ne nous paraît pas légitime, car on recueille

ainsi l'acide carbonique que contenait le liquide à l'état de carbonate de soude, et ce gaz ne joue évidemment aucun rôle dans les échanges gazeux dont le sang est le siége.

En prenant, comme l'a fait l'auteur, du sang de cheval défibriné et opérant à part sur le sérum et sur la partie du sang contenant des globules, nous avons saturé l'un et l'autre d'acide carbonique, et nous avons obtenu, en recueillant séparément le gaz dégagé par le vide et la chaleur, et celui chassé par un acide fixe, à la fin de l'opération :

	CO^2 dégagé par le vide.	CO^2 dégagé par les acides.	CO^2 total.
	cc.	cc.	cc.
Partie du sang contenant les globules, saturée de CO^2......	233,52	6,05	240,02
Partie du sérum contenant les globules, saturée de CO^2......	107,06	21,17	128,23

Comme on le voit par ces chiffres, le sérum renferme une plus forte proportion d'acide carbonique combiné que les globules; c'est là un fait déjà signalé par M. Schoëffer. Mais, quoi qu'il en soit, l'objection soulevée par M. Fredericq n'est par fondée : les globules du sang de cheval peuvent fixer environ deux fois plus d'acide carbonique que le sérum.

Ces analyses de gaz par la pompe à mercure sont délicates à répéter; aussi indiquerons-nous un mode opératoire plus simple et qui suffit pour prouver le fait que nous énonçons. La démonstration perd peut-être de sa précision, mais elle gagne en évidence. On prend une éprouvette graduée, remplie incomplétement d'acide carbonique sur la cuve à mercure; on y introduit une certaine quantité de sang défibriné, que l'on a privé de ses gaz en le faisant traverser pendant quelque temps par un courant d'hydrogène; on agite et l'on trouve que l'absorption est représentée par deux fois environ le volume du sang. On répète l'expérience en se servant de la même quantité de sérum, préalablement soumise à un courant d'hydrogène; après agitation, l'absorption n'est que de 1 volume. Voici d'ailleurs les chiffres obtenus :

	Sang de cheval (globules).	Sérum.	Différence.
	cc.	cc.	cc.
Acide carbonique absorbé par 100cc.	220	114	106

Des expériences analogues permettent encore de mesurer rapidement la capacité d'absorbtion du sang défibriné et pour l'oxygène et pour l'acide carbonique, capacité qui s'accroît par l'addition d'un peu d'éther, décroît par le mélange de quelques gouttes d'une solution d'alun :

	cc.	cc.
100 centimètres cubes de sang de mouton ont absorbé.	O = 15,29	CO^2 = 200,58
100 centimètres cubes de sang de mouton avec éther ont absorbé.	O = 16,59	CO^2 = 222,76
100 centimètres cubes de sang de mouton avec alun ont absorbé.	O = 12,35	CO^2 = 175,29

Il ressort de ces expériences que certaines substances augmentent le pouvoir absorbant du sang pour l'oxygène, tandis que d'autres le diminuent. Les mêmes épreuves répétées avec l'acide carbonique donnent des résultats variant dans le même sens.

Enfin, en dissolvant dans l'eau de l'hémoglobine, on augmente le pouvoir absorbant de cette eau pour l'acide carbonique, de même qu'on augmente son pouvoir absorbant pour l'oxygène :

	cc.	cc.
100 centimètres cubes d'une solution au $\frac{1}{12}$ d'hémoglobine de cheval ont absorbé. .	O = 26,06	CO^2 = 152
100 centimètres cubes d'une solution au $\frac{1}{100}$ d'hémoglobine de cheval ont absorbé. .	O = 3,33	CO^2 = 91

Ne faut-il pas admettre, comme conclusion, que l'affinité des globules rouges s'exerce sur les deux gaz du sang?

Combinaison de la quercite avec les acides butyrique et acétique;
par M. L. Prunier.

I. — Les acides organiques se combinent à la quercite, et les premiers éthers de ce genre ont été découverts par M. Berthelot, qui a fait connaître des combinaisons stéariques, benzoïques et tartriques, en même temps qu'il établissait le rôle polyatomique de cet alcool. Les expériences qui vont suivre apportent un appui nouveau à ces déterminations premières.

Elles établissent surtout avec netteté le fonctionnement pentatomique de la quercite, conformément aux déductions tirées notamment des expériences de M. Dessaignes sur la nitroquercite.

Je décrirai d'abord trois combinaisons de la quercite avec l'acide butyrique, dont voici les équations de formation :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + \underbrace{C^{8}H^{8}H^{4}}_{\text{Acide butyrique.}} - H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{8}(C^{8}H^{8}O^{4})}_{\text{Monobutyrine.}}$$

$$C^{12}H^{12}O^{10} + 3(C^{8}H^{8}O^{4}) - 3H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}(C^{8}H^{8}O^{4})^{2}}_{\text{Tributyrine.}}$$

$$C^{12}H^{12}O^{10} + 5(C^{8}H^{8}O^{4}) - 5H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}}_{\text{Pentabutyrine.}}$$

J'y joindrai les résultats relatifs à quelques acétines obtenues antérieurement et qui forment une série entièrement parallèle.

II. — 1. Pour obtenir les combinaisons butyriques de la quercite, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à l'acide anhydre.

L'acide ordinaire, en ayant soin de réitérer son action, suffit, en effet, pour substituer cinq fois $(C^{8}H^{8}O^{4})$ à $5H^{2}O^{2}$; de sorte que la pentabutyrine est le terme de stabilité auquel on arrive en chauffant en tubes scellés de 170° à 180° les résidus de la préparation des mono et tributyrines, en présence d'un excès d'acide butyrique.

Un second terme de stabilité, correspondant à 150°-160°, est la tributyrine.

Enfin la monobutyrine prend naissance quand on chauffe 1 partie de quercite et 3 ou 4 parties d'acide à 110°-120°, pendant une douzaine d'heures. Beaucoup de quercite reste inattaquée et la monobutyrine obtenue est néanmoins mêlée avec un peu de composé supérieur.

2. Ces éthers ont des propriétés physiques assez semblables. Ils se présentent tous trois sous la forme de corps amorphes, incolores, solides ou visqueux, légèrement déliquescents. Leur odeur n'offre rien de spécial : celle de la pentabutyrine m'a paru se rapprocher de celle du beurre de cacao. Leur saveur

est amère. Ils sont très-solubles dans l'éther, moins dans l'alcool et fort peu dans l'eau, à moins que cette dernière ne soit chargée d'un excès d'acide. Dans ce cas, l'éther reste dissous, et, par l'addition ménagée de l'eau, on peut séparer la pentabutyrine ou la tributyrine à l'état d'émulsion, qui bientôt dépose la première ou est submergée par la seconde.

3. Le mode de séparation et de purification suivi est exactement celui qu'a indiqué M. Berthelot, il y a vingt ans, pour isoler les acétines, butyrines, valérines, etc., de la glycérine. On insiste seulement sur l'addition de la potasse jusqu'à réaction légèrement alcaline, afin d'enlever l'acide libre que ces corps dissolvent et retiennent opiniâtrement

Voici les formules de ces trois composés :

Monobutyrine, $C^{12}H^{10}O^{8}(C^{8}H^{8}O^{4})$.

Tributyrine, $C^{12}H^{6}O^{4}(C^{8}H^{8}O^{4})^{3}$.

Pentabutyrine, $C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}$.

5. Comme on le voit, l'acide butyrique éthérifie facilement la quercite, comme il le fait pour les autres alcools, mais je n'ai obtenu jusqu'ici que les termes mono, tri et pentabutyrique.

III. *Acétines.* — Ces combinaisons sont de tout point analogues aux combinaisons butyriques.

L'acide cristallisable chauffé avec un excès de quercite entre 100° et 120° se combine assez lentement. On obtient surtout la monoacétine. Si l'on ajoute une petite quantité (1/100 environ) d'anhydride acétique et qu'on chauffe entre 130°-140°, on obtient la triacétine. Pour obtenir la pentacétine, le procédé le plus avantageux, sans contredit, est celui de M. Schützenberger, par l'acide anhydre. Le mode de purification est identique à celui qui a servi pour les butyrines.

Les propriétés physiques se rapprochent également beaucoup: ce sont des composés amorphes, incolores, solides et cassants, parfois visqueux. Leur odeur n'est point désagréable, leur saveur est d'une amertume très-prononcée.

Ils ont fourni les résultats suivants :

Pentacétine, $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$.

Triacétine, $C^{12}H^{6}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$.

La *monoacétine* $C^{12}H^{10}O^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$ a fourni au titrage alcalimétrique 30,1 pour 100 d'acide régénéré, au lieu de 29,1 indiqué par la théorie.

Sur l'alcoolate de chloral; par M. AD. WURTZ.

La combinaison du chloral anhydre avec l'alcool, alcoolate ou éthylate de chloral, est le dérivé éthylé de l'hydrate de chloral : il est à ce dernier ce que l'alcool est à l'eau. Son point d'ébullition, situé à 116°, est plus élevé que celui de l'hydrate, ce qui serait une anomalie s'il s'agissait de combinaisons pouvant bouillir sans décomposition ; car on sait que le point d'ébullition des dérivés éthylés de l'eau et des acides est situé plus bas que celui des composés hydrogénés correspondants. Mais cette règle ne se vérifie pas dans le cas présent, par la raison que ni l'hydrate de chloral ni l'éthylate ne sont volatils sans décomposition. Il en est ainsi pour l'éthylate, du moins à en juger par sa densité de vapeur, qui répond, comme celle de l'hydrate, à 4 volumes. Prise à 100° dans l'appareil de Hofmann, cette vapeur est complétement décomposée. Voici les données de l'expérience :

Poids de l'éthylate de chloral.	$0^{gr},094$
Pression (température 27°).	$0^{m},7557$
Hauteur de la colonne mercurielle à 100°.	$0^{m},514$
— corrigée.	$0^{m},5081$
Tension de la vapeur de l'éthylate de chloral. . . .	$0^{m},2476$
Densité trouvée.	3,33
— calculée pour $C^{2}HCl^{3}O + C^{2}H^{6}O = 4$ vol. .	3,35

Dans cette vapeur dissociée, formée de chloral anhydre et d'alcool, l'oxalate de potasse hydraté doit perdre son eau comme dans l'air. Le sel cristallisé et bien privé d'eau hygroscopique et d'eau d'interposition ayant été introduit, avec les précautions déjà indiquées, dans la vapeur dissociée de l'alcoolate de chloral, la colonne mercurielle, qui s'était arrêtée à $0^{m},514$, s'est abaissée en une heure et demie à $0^{m},417$, c'est-à-dire de près de 100 millimètres. Ce fait prouve que la déshydratation de l'oxalate de potasse cristallisé s'accomplit dans la

vapeur d'alcoolate de chloral avec autant de facilité que dans l'air. On sait, d'après mes expériences, qu'il n'en est pas ainsi pour la vapeur de l'hydrate du chloral, preuve évidente que celle-ci renferme de l'eau.

Recherches sur les amandes amères; par M. PORTES.

I. Dans le but d'expliquer pourquoi les amandes amères, à l'état de gelée et pendant leur maturation, ne donnent pas les mêmes réactions que les mêmes graines complétement formées, nous nous sommes posé les questions suivantes :

1° Les amandes amères, dans leur jeune âge, lorsque l'embryon n'est pas visible, lorsque le périsperme occupe à peu près toute la cavité nucellaire et que l'endosperme est à peine apparent, contiennent-elles de l'amygdaline?

2° Leur composition est-elle toujours différente de celle des amandes douces?

3° S'il existe de l'amygdaline et que l'émulsine manque, à quelle époque celle-ci apparaît-elle?

4° Où prend naissance l'amygdaline? se trouve-t-elle localisée dans une partie de la graine?

5° Comment cette substance pénètre-t-elle dans les cotylédons?

II. Ces questions sont loin de renfermer toutes les inconnues du problème que nous pose la nature; nos recherches nous en ont fait découvrir de nouvelles que nous étions loin de soupçonner (je citerai seulement la nature chimique de l'amygdaline qui, dans les amandes jeunes, est tellement instable que les moindres influences, fermentation ammoniacale, fermentation par la levûre de bière, alcalis, suffisent pour la dédoubler); mais, les matériaux et le temps nous ayant fait défaut, nous attendons le printemps prochain pour éclairer ces points encore si obscurs, et, pour le moment, nous nous contenterons de chercher une réponse aux *desiderata* que nous venons d'exposer.

Pour que cette réponse soit aussi satisfaisante que possible,

nous avons eu recours à l'analyse chimique et à l'étude organographique de la graine; nous avons fait mensuellement ce deux examens.

Au point de vue chimique, nous avons cherché qualitativement et quantitativement les divers principes que renferment les amandes douces et les amandes amères; nous avons dosé l'eau, les cendres, les matières azotées, en les supposant contenir 15 p. 100 d'azote, le glucose, le saccharose, les matières grasses et les principes gommeux (substances solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool à 85°).

Les faits essentiels qui ressortent de ces diverses analyses sont : l'augmentation lente, mais continue, des matières azotées dans les amandes douces et amères, avec prédominance de celles-ci sur celles-là; l'accroissement d'autant plus remarquable des principes gommés et sucrés que l'endosperme est plus développé, l'absence du glucose, du sucre dans les deux graines très-jeunes; plus tard la présence du glucose bien avant que le saccharose soit en quantité notable; enfin, longtemps après, l'apparition des matières oléagineuses.

III. L'examen anatomique et l'étude chimique de chaque partie de la graine prise isolément sont plus féconds en résultats : avant de les exposer, nous noterons que, quoique les amandes amères n'aient point de goût amer, elles donnent cependant la réaction de l'amygdaline, si l'on a soin de les triturer entières avec des amandes douces et de l'eau; que cette réaction n'a pas lieu si l'on n'ajoute pas des amandes douces. Maintenant, si l'on triture successivement chacune des parties constituantes avec des amandes douces, l'odorat seul suffit, à la rigueur, pour indiquer immédiatement de grandes différences, dont l'étude doit être parallèle à celle de la constitution anatomique des amandes aux différents âges de leur maturation.

15 *mars*. — Les amandes amères sont constituées par un épisperme peu succulent, un albumen nucellaire très-développé, un albumen du sac embryonnaire à peu près nul, un sac embryonnaire très-long et à peu près vide de matière organisée. A cette époque, les matériaux du périsperme sont à peine décomposables par l'émulsion d'amandes douces; l'épisperme,

au contraire, fournit sous cette influence une odeur intense d'amandes amères.

25 *avril.* — Le second albumen s'est développé; sa consistance est et restera plus compacte que celle du périsperme; il ne donne aucune odeur par les amandes douces; l'épisperme produit à un plus haut degré les réactions du mois de mars; le périsperme donne une réaction plus nette que précédemment.

12 *mai.* — L'endosperme a acquis son maximum de développement, il remplit complétement le sac embryonnaire dont la portion inférieure s'est rétractée; dans son intérieur l'embryon commence à être visible; les portions de celui-ci qui sont les plus développées sont les cotylédons et surtout la radicule. Pour le moment, je me contente de signaler cette espèce de primauté de l'accroissement radiculaire, j'y reviendrai plus loin.

25 *mai.* — Par suite du développement de l'embryon (les cotylédons ont 3 à 4 millimètres de longueur, la radicule 1 millimètre à $1^{mm},5$), l'endosperme commence à se résorber, le périsperme restant intact; l'épisperme et le périsperme surtout sont moins amers, l'endosperme à saveur très-sucrée développe à peine l'odeur cyanhydrique quand on le traite comme nous l'avons déjà dit; l'embryon, sans qu'on y ajoute des amandes douces, donne par trituration avec de l'eau l'odeur d'amandes amères : il contient donc de l'émulsine.

Enfin, le 25 juin, il n'existe plus d'endosperme, le périsperme a presque complétement disparu, les cotylédons ont leurs dimensions normales et leur réaction connue.

IV. Toutes ces données nous amènent à conclure; elles nous permettent d'affirmer que l'amygdaline se trouve surtout localisée dans l'épisperme; que l'endosperme en contenant des traces infinitésimales, qu'on peut attribuer à la séparation incomplète de celui-ci et du périsperme, cette substance ne pénètre pas dans l'embryon par les cotylédons, et que la voie toute particulière suivie pour y pénétrer est la suivante :

Nous avons dit plus haut que la radicule, une fois visible, prenait notamment un accroissement relativement plus grand que les autres parties de l'embryon; nos recherches nous ont montré que cette radicule faisait saillie et soulevait l'épi-

sperme; si donc on étudie les rapports de cet organe avec les téguments et avec les faisceaux nourriciers qui s'y trouvent, la solution de notre dernière question découle immédiatement de cet examen. L'absorption de l'amygdaline a lieu par la radicule, et puisque l'endosperme ne contient pas cette substance, elle n'a lieu que par là.

Quant aux cotylédons, leur rôle est tout autre; ils se nourrissent d'abord de l'endosperme, puis du périsperme, et les hydrates de carbone que renferment ces deux organes servent à la formation des matières oléagineuses qui, dès la fin du mois de mai, commencent à paraître.

En résumé : 1° les amandes amères jeunes contiennent de l'amygdaline; 2° elles ont toujours une composition différente de celle des amandes douces; 3° l'embryon seul renferme l'émulsine; cet embryon apparaît assez tard; 4° l'amygdaline se localise dans les téguments de la graine; son origine est encore inconnue; 5° peu à peu cette substance quitte les téguments et pénètre dans les cotylédons par la radicule.

Sur la forme cristalline du protoïodure de mercure; par M. Des Cloizeaux. — L'auteur a examiné des cristaux de protoïodure de mercure, Hg^2I, obtenus par M. Yvon. Ces cristaux, d'un jaune clair lorsqu'ils viennent d'être préparés, brunissent à l'air en conservant une certaine transparence. Ils se présentent généralement sous la forme de lames minces, flexibles, faiblement dichroïtes, appartenant au *système quadratique*. Ces cristaux se clivent assez facilement parallèlement à leur base, et, à travers des lames de clivage suffisamment transparentes, on voit qu'elles possèdent une double réfraction énergique, à un axe *positif*. La mesure de leurs angles a d'ailleurs fourni des *nombres à peu près identiques* à ceux qui sont admis pour le *protochlorure de mercure*, en sorte que ces deux sels offrent l'isomorphisme géométrique et optique le plus complet. Ils sont aussi géométriquement isomorphes du *biiodure rouge de mercure* HgI, mais il y a opposition dans le signe de leur double réfraction; ce dernier a en effet un axe *négatif*.

M. Berthelot a présenté quelques observations à propos de cette communication. Tout en reconnaissant l'intérêt de ces rapprochements, il insiste sur les incertitudes qui en résultent, relativement à l'emploi de l'isomorphisme comme méthode propre à déterminer le nombre des atomes contenus dans un composé, et par suite la valeur absolue pour les poids atomiques. On pourrait en rapprocher encore le cyanure de mercure, qui se ramène à une forme cristallographique très-voisine, malgré l'inégalité du nombre des atomes élémentaires.

L'isomorphisme, ajoute M. Berthelot, ne présente une signification précise et une pleine certitude que si on le restreint à la comparaison des séries de sels et de composés analogues : c'est dans cet ordre de relations que la découverte de Mitscherlich se manifeste avec tout son éclat. Mais il est périlleux de vouloir étendre aux corps simples qui figurent dans un composé les caractères qui appartiennent au composé lui-même. Les manganates sont isomorphes avec les sulfates; les permanganates avec les perchlorates : en conclura-t-on que le manganèse libre doit être isomorphe à la fois avec le soufre libre (élément réputé diatomique), et avec le chlore libre (élément réputé monoatomique), dans les deux cas à atomes égaux? Le carbonate de chaux est isomorphe avec l'azotate de potasse : en conclura-t-on l'isomorphisme du carbone avec l'azote et celui du calcium avec le potassium, toujours à atomes égaux?

Sur une méthode générale nouvelle de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc.; par MM. Friedel et Crafts.— Les auteurs ont montré dans une précédente communication que les chlorures, bromures et iodures des radicaux alcooliques réagissent sur la benzine en présence des chlorure, bromure et iodure d'aluminium et fournissent des dérivés que l'on peut considérer comme de la benzine, dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques.

La même réaction se produit quand aux dérivés des alcools de la série grasse on substitue ceux de la série aromatique. Le chlorure de benzyle, par exemple, réagit avec facilité sur la

benzine en présence du chlorure d'aluminium et fournit le *benzylphényle* ou *diphénylméthane*, corps ayant une odeur agréable de fruit et bouillant vers 260°

$$C^6H^6 + C^6H^5, CH^2Cl = HCl + C^6H^5, CH^2, C^6H^5.$$

La réaction est la même avec les chlorures renfermant plus d'un atome de chlore, comme le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Avec le chloroforme, la benzine et le chlorure d'aluminium, on obtient un hydrocarbure qui distille un peu au-dessus de 350° et cristallise dans les récipients. En les dissolvant dans l'alcool, il se dépose par le refroidissement des cristaux blancs d'un produit fusible à 95°, qui présente toutes les propriétés du *triphénylméthane* déjà obtenu par MM. Kekulé et Franchimont, en faisant réagir le mercure-phényle sur le chlorobenzol. Il s'est formé suivant l'équation

$$CHCl^3 + 3C^6H^6 = 3HCl + CH(C^6H^5)^3.$$

Le tétrachlorure de carbone donne dans les mêmes conditions un produit cristallisé en petits prismes, fusibles vers 96°; c'est le *tétraphénylméthane*

$$CCl^4 + 4C^6H^6 = 4HCl + C(C^6H^5)^4.$$

Les chlorures d'acides se comportent d'une façon tout à fait semblable. Ainsi avec le chlorure de benzoyle, la benzine et le chlorure d'aluminium, les auteurs ont obtenu des cristaux orthorhombiques de *benzophénone*

$$C^6H^5, CO^2Cl + C^6H^6 = HCl + C^6H^5, CO, C^6H^5.$$

Avec le chlorure d'acétyle et la benzine, on a obtenu de même des cristaux de *méthylbenzoyle*.

Le chlorure de phtalyle et la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, ont donné de l'acétone *phtalophénique* ou *phtalophénone* $C^6H^4(COC^6H^5)^2$, qui fond à 105°, bout à 320° et cristallise en lames nacrées, et un autre produit identique ou isomérique avec l'anthraquinone, cristallisant en fines aiguilles se sublimant comme l'anthraquinone, fusibles à 280-281°.

Il résulte de ces faits que les atomes de chlore des chlorures des radicaux alcooliques et acides se remplacent facilement par des radicaux hydrocarbonés et particulièrement par le phényle.

Sur les catéchines; par M. Gautier. — On peut retirer des divers extraits désignés sous le nom de *cachous* une matière blanche, cristalline, neutre, très-oxydable en présence de l'oxygène et des alcalis, donnant de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique lorsqu'on la fond avec de la potasse, et à laquelle on a donné le nom de *catéchine*.

Suivant M. Gautier, on a jusqu'ici confondu sous le nom de *catéchine* plusieurs substances qui ont entre elles des analogies et des différences de même ordre que les tannins qui les accompagnent.

La *catéchine du cachou jaune du Bengale* (extrait de l'*Acacia catechu*) a été préparée par M. Latour; elle est pure et blanche, ne rougit pas à l'air, ne devient pas fluorescente, quand, dissoute dans l'alcool, on l'additionne de bicarbonate de potasse en poudre. Séchée dans le vide, elle a perdu 11,94 p. 100 d'eau à 120° et a donné à l'analyse des nombres correspondant à la formule $C^{21}H^{18}O^{8}$, $3H^{2}O$. Elle fond à 188-191°.

Pour préparer cette catéchine, on fait digérer dans l'eau froide le cachou pulvérisé, on dissout dans l'eau bouillante la partie insoluble qui cristallise par le refroidissement. La catéchine est dissoute de nouveau dans l'eau bouillante et l'on ajoute à la solution de l'acétate de plomb jusqu'à ce que le précipité soit jaune serin. Les eaux mères chaudes, séparées par le filtre, sont traitées par le sous-acétate de plomb légèrement ammoniacal. Le précipité est lavé et décomposé par l'acide sulfhydrique à froid, puis à chaud; on filtre bouillant, on évapore dans l'acide carbonique, la catéchine presque pure cristallise. On la traite de nouveau par l'alcool à 90° bouillant et quelques gouttes de sous-acétate de plomb, on filtre, on évapore l'alcool en partie, on ajoute de l'eau distillée et l'on fait cristalliser.

Catéchine d'un cachou brun de l'Inde. — Cette catéchine est blanche et inaltérable à l'air, perd dans le vide 14,82 p. 100 d'eau et de 110 à 120°, 15,51. Sa composition est représentée par $C^{21}H^{18}O^{8}$, $4H^{2}O$.

Catéchine du bois d'acajou, $C^{42}H^{34}O^{16}$, $11H^{2}O$. — Cette catéchine purifiée est fusible à 166°, à peine colorée en rose et bien cristallisée. Elle semble résulter de la duplication des précédentes avec perte de H^{2}.

Suivant l'auteur, ces trois catéchines diffèrent par leur composition, leur eau d'hydratation, leur point de fusion, etc. Elles sont très-voisines, dit-il, mais ne sauraient être confondues; elles ne sauraient l'être aussi avec d'autres catéchines sur l'origine desquelles les auteurs ne donnent pas de renseignements suffisants. On sait qu'on leur a attribué des formules bien différentes les unes des autres.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Préparation de la pepsine; par M. Catillon.

M. Catillon a appelé l'attention de la Société de thérapeutique sur les avantages de l'emploi de la glycérine dans la préparation de la pepsine, et déjà M. Andouard a confirmé (voir ce recueil, t. XXVI, p. 159) quelques-uns des faits observés par M. Catillon. Voici le résultat des diverses expériences exécutées par l'auteur.

Il a précipité la pepsine de son extrait glycériné au moyen d'un grand excès d'alcool concentré. Elle se dépose en masse blanchâtre qui brunit à l'air en se desséchant, et prend l'aspect du caoutchouc Mise en cet état en contact avec l'eau, elle redevient blanchâtre, se gonfle, mais reste longtemps sans se dissoudre. Elle agit plus lentement sur la fibrine que l'extrait qui l'a fournie. La coagulation de la pepsine au moyen de l'alcool a donc pour effet de diminuer sa solubilité et même la rapidité de son action.

La glycérine conserve la solution de pepsine, non-seulement quand elle est concentrée, comme dans l'extrait glycériné, mais même en solution étendue. Une solution aqueuse, obtenue par le procédé du Codex, s'est recouverte de moisissures au bout de quelques jours, tandis que la même solution, additionnée de la moitié de son poids de glycérine, a été conservée pendant plusieurs mois sans altération et a conservé le même pouvoir digestif.

La glycérine ajoutée à une solution de pepsine augmente son pouvoir digestif. Deux quantités égales de pepsine ont été dissoutes, l'une dans l'eau, l'autre dans l'eau additionnée d'un quart de son poids de glycérine; la première a digéré 6^{gr},20 et la seconde 7^{gr},70 de fibrine. L'alcool, au contraire, paralyse le pouvoir digestif de la pepsine. Plusieurs expériences de l'auteur confirment ce fait, déjà signalé par d'autres observateurs.

Il convient donc, si l'on croit devoir ajouter de l'alcool aux solutions de pepsine pour la conserver, de ne pas dépasser la proportion de 10 p. 100. Mais la glycérine peut être substituée à l'alcool avec un très-grand avantage, puisqu'elle augmente le pouvoir digestif de la pepsine et qu'elle en assure la conservation. P.

Préparation et essai du tannate de quinine; par M. STOCDER, pharmacien à Amsterdam.

Après avoir rappelé les travaux publiés par quelques pharmaciens sur la préparation du tannate de quinine et la formule adoptée par les pharmacopées allemande, suisse et néerlandaise, M. Stocder recommande le procédé suivant. On dissout 40 grammes de sulfate de quinine dans 800 grammes d'eau contenant 30 grammes d'acide sulfurique et l'on y verse une solution limpide d'acide tannique préparée à froid avec 120 grammes de cet acide et 2,400 grammes d'eau. Le précipité obtenu est recueilli sur une toile, lavé, fortement exprimé et séché à l'air libre. On le pulvérise ensuite, on le passe au tamis et l'on obtient ainsi 140 grammes de tannate de quinine d'une belle couleur jaune clair. L'eau mère ne renferme que des traces de quinine. Le sulfate de quinine employé dans les expériences de M. Stocder contenait 12,4 p. 100 d'eau de cristallisation et l'acide tannique 11 p. 100 d'eau hygroscopique. 100 parties de quinine anhydre se combinent avec 323 parties d'acide tannique également anhydre.

M. Stocder a préparé aussi le tannate de quinine parfaitement neutre et insipide, en précipitant une solution bouillante

non acidulée de sulfate de quinine par l'acide tannique, recueillant le tannate formé après le refroidissement, le lavant et le séchant à l'air libre. Mais, suivant l'auteur, le tannate ainsi obtenu était trop pauvre en acide tannique. Il résulte de cette expérience que le lavage à l'eau bouillante, comme l'a recommandé M. Haaxmann pour la préparation du tannate de quinine insipide, modifie profondément la constitution de ce sel, qui ne répond plus alors au titre de 21 p. 100 de quinine.

L'auteur a essayé de préparer un tannate insipide par le lavage à l'eau froide. Le produit obtenu contenait 22 p. 100 de quinine. Ce moyen peut donc être employé lorsque le médecin demande formellement un sel insipide.

Pour faire l'analyse de ce médicament, suivant la méthode de M. Stocder, on mêle 2 grammes de tannate de quinine avec 6 grammes de chaux hydratée, on y ajoute de la soude caustique au titre de 24 p. 100 de manière à former une pâte, on dessèche complétement le mélange au bain-marie et l'on obtient ainsi une poudre impalpable. Cette poudre est tassée assez fortement dans une allonge de verre munie d'une boule de charpie, puis on y verse assez de chloroforme pour l'imprégner entièrement. Après quelques heures, on y ajoute successivement de nouvelles quantités de chloroforme jusqu'à ce que la quinine soit entièrement dissoute. 100 grammes de chloroforme sont à peu près nécessaires pour atteindre ce but. Par la distillation on sépare du reste presque tout le chloroforme. Si le tannate est pur, on obtient une masse amorphe, transparente, qui représente 20 p. 100 du tannate employé. On doit s'assurer ensuite qu'on a isolé de la quinine pure, en transformant cet alcaloïde en sulfate de quinine et en constatant par les moyens connus la pureté de ce sel.

Du tannate de quinine préparé avec les soins nécessaires selon la formule de la pharmacopée néerlandaise contenait :

Quinine.	21,3
Acide tannique.	69,8
Eau hygroscopique.	8,9

Le rapport entre la quinine et l'acide tannique était donc pour ce sel comme 1 est à 3,29. P.

Remarques sur la préparation de la pommade citrine;
par M. PATROUILLARD (de Gisors) (1).

La pharmacopée française prescrit, pour la préparation de cette pommade, de n'ajouter la solution de mercure dans l'acide nitrique que lorsque le mélange d'huile d'olive et d'axonge est à demi refroidi. La commission de la Société de pharmacie qui avait été chargée de reviser le chapitre « *Pommades* » du Codex, avait indiqué d'attendre que ce mélange fût presque refroidi. Enfin les pharmacopées belge et suisse ordonnent de faire ce mélange lorsque la température des corps gras chauffés est de 100°.

L'indication donnée par le Codex laisse à l'opérateur une grande latitude; que faut-il entendre par les mots *à demi refroidi?* Si l'on ajoute la solution mercurielle lorsque le mélange des corps gras est encore très-liquide, quoique à peine chaud à la main, d'abord on emploie beaucoup de temps à remuer constamment le mélange pour lui donner de l'homogénéité; en outre, les réactions qui se passent, d'une part, entre l'acide azotique et ses combinaisons avec le mercure, et les corps gras, d'autre part, sont poussées fort loin et d'autant plus loin que l'onguent tarde davantage à augmenter de consistance; préparé dans de telles circonstances, cet onguent doit conserver pendant peu de temps ses propriétés actives.

La pharmacopée des États-Unis indique la température à laquelle doit être abaissé le mélange d'huile et d'axonge chauffées, avant d'y introduire la liqueur mercurielle; je n'ai pu savoir quelle était cette température, mais elle est toujours supérieure à 82° centigrades, ou 180° Farenheit.

M. Cook Evans, pharmacien aux États-Unis, a trouvé que cette température était trop élevée, et, d'après ses expériences, il faut laisser refroidir les corps gras jusqu'à la température de 180° Farenheit, soit 82°,5 centigrades. La réaction ne s'opère

(1) *Société des pharmaciens de l'Eure.*

pas immédiatement; mais, au bout de quelques minutes d'attente, la température s'accroît, et la réaction commence. Le thermomètre s'élève alors, dit M. Evans, au delà de 200° Farenheit, soit 94° centigrades. L'onguent citrin ainsi préparé a gardé, après trois mois de conservation, les mêmes caractères que s'il venait d'être préparé : couleur, odeur et consistance.

J'ai vérifié les indications de M. Cook Evans, et j'ai reconnu que la température de 80° qu'il indiquait, pour le moment du mélange, était encore trop élevée et qu'elle prolongeait beaucoup l'opération.

Dans une opération effectuée pendant la saison d'été, j'ai attendu, avant d'ajouter la solution mercurielle, que la température se fût abaissée jusqu'à 38° centigrades; j'ai alors, tout en agitant le mélange, observé attentivement la marche du thermomètre; la réaction n'a pas commencé aussitôt; mais dès que j'eus perçu pour la première fois l'odeur nitreuse, indice de la décomposition des composés nitriques au contact des corps gras, la colonne mercurielle du thermomètre se mit à remonter très-lentement, jusqu'à la température de 42°. Elle y resta stationnaire pendant un instant extrêmement court, puis descendit de nouveau; lorsqu'elle eut atteint 37°, le mélange commença à s'épaissir; c'est alors que je le coulai dans des moules ainsi que le prescrit le Codex; toutefois je ne fus pas encore entièrement satisfait, car l'onguent tarda encore trop à se solidifier comme je le désirais.

De ces observations, il résulte les conséquences suivantes : d'abord que, plus la température initiale du mélange de corps gras et de solution mercurielle est élevée, plus la réaction qui se produit alors a d'intensité : en effet, M. Cook Evans a noté à ce moment une élévation de température de 12° environ à partir de 82° centigrades, tandis que dans l'expérience que je rapporte ici, cette élévation n'a été que de 4° seulement à partir de 38°. Or, il est essentiel de produire une pommade gardant le plus possible de ses propriétés actives, et ce résultat est d'autant moins atteint que la réaction des corps gras et des composés nitrés a été plus vive et plus prolongée.

Une seconde conséquence à tirer de ces mêmes faits, c'est que l'on peut laisser refroidir le mélange des corps gras jusque

vers le point de solidification de l'élaïdine, c'est-à-dire 36° centigrades, avant d'y ajouter la solution mercurielle, puisque celle-ci, loin de refroidir brusquement le mélange, accroît au contraire sa température de plusieurs degrés. L'onguent pourra ensuite être coulé dans les moules à une température très-voisine de 36°.

Préparé comme il vient d'être dit plus haut et conservé pendant six mois, l'onguent possède, au bout de ce temps, une consistance encore convenable, quoiqu'il ait blanchi, surtout à sa surface; il exhale une odeur nitreuse qui devient beaucoup plus manifeste lorsqu'on le fond au bain-marie; lorsqu'il est liquéfié, il ne laisse qu'un faible résidu jaunâtre; en cet état, traité par une goutte d'ammoniaque pour 3 à 4 grammes d'onguent, il produit un abondant précipité rouge brique; cette réaction fait voir qu'il est encore dans un bon état de conservation. Le précipité formé dans la même circonstance aurait une couleur verdâtre, si au contraire l'onguent était altéré par le temps.

Enfin, on arriverait à une conservation plus parfaite encore, en coulant l'onguent ainsi préparé dans des boîtes de bois, dites du Tyrol, et recouvertes de paraffine.

Sur un extrait liquide de seigle ergoté pour injections hypodermiques; par M. YVON.

On pulvérise grossièrement le seigle ergoté et on le prive de son huile fixe par un lavage au sulfure de carbone. On fait ensuite sécher à l'air libre et à l'abri de la lumière jusqu'à disparition totale de l'odeur du dissolvant. On introduit cette poudre dans un appareil à déplacement et on l'épuise *à froid* par l'eau distillée renfermant 4 millièmes d'acide tartrique. On chauffe ce liquide de facon à coaguler les matières albuminoïdes et on le réduit au bain-marie au tiers de son volume environ. On laisse refroidir et l'on filtre; on fait alors digérer avec un léger excès de carbonate de chaux récemment précipité, de façon à saturer l'excès d'acide tartrique; on filtre, on évapore en consistance sirupeuse et l'on précipite par l'alcool à 90°.

Après une nouvelle filtration, on décolore par le noir animal lavé; on filtre encore et l'on évapore de façon à chasser entièrement l'alcool, on reprend une dernière fois par l'eau distillée et l'on ajoute à cette solution 0gr,15 d'acide salicylique par 100 grammes de seigle et l'on complète avec de l'eau simple ou de laurier cerise, de façon à obtenir un liquide de poids égal à celui du seigle employé. On laisse déposer quelques jours dans un endroit frais et tranquille et l'on répartit l'extrait dans de petits flacons.

Le liquide ainsi obtenu est d'une belle couleur ambrée et se conserve parfaitement; il précipite abondamment par tous les reactifs des alcaloïdes et représente le principe actif du seigle ergoté; obtenu dans les conditions que j'ai indiquées, il représente le même poids d'ergot. Je crois inutile de faire remarquer qu'on peut le concentrer suivant les besoins de la pratique.

Ce liquide se prête très-bien aux injections hypodermiques; j'ai pu le faire expérimenter d'abord sur les animaux, et aujourd'hui son emploi a déjà donné d'assez bons résultats qu'il n'est point de ma compétence de faire connaître.

Cigarettes antiasthmatiques.

Feuilles de belladone	5	grammes.
Feuilles de stramonium	5	—
Feuilles de digitale	5	—
Feuilles de sauge	5	—
Teinture de benjoin	40	—
Nitrate de potasse	75	—
Eau	1,000	—

On fait une décoction de toutes les plantes, on passe, on ajoute le nitrate de potasse et la teinture de benjoin.

Dans ce liquide on immerge feuille à feuille une main de papier buvard. Au bout de vingt-quatre heures on sèche le papier, et on le coupe en rectangles de 10 centimètres de long sur 7 centimètres de large, que l'on transforme en cigarettes.

Gouttes russes. — Niemeyer.

Teinture éthérée de valériane	8	grammes.
Vin d'ipécacuanha	4	—

Laudanum de Sydenham.	1gr,30
Essence de menthe poivrée.	5 gouttes.

Mêlez. — Ce remède est conseillé pour combattre les vomissements opiniâtres du choléra.

Pommade de chloral. — Horand.

Hydrate de chloral.	0gr,20
Axonge.	30 grammes.

Pommade employée contre les dermatoses humides et qui causent des démangeaisons.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 3 OCTOBRE 1877.

Présidence de M. Marais.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend:

Deux numéros du Journal de pharmacie et de chimie; deux numéros du *Zeitschrift des Deutschen Apotheker vereins;* deux numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen Œsterreichen Apotheker vereins;* deux numéros du Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; un numéro de l'Art dentaire; un numéro de la Société des sciences médicales de l'arrondissement de Gannat; un numéro du *Nieuw Rigdschrift voor de Pharmacie in Nederland;* deux numéros de l'Union pharmaceutique; un numéro du Moniteur de thérapeutique; un numéro du Bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles; un exemplaire du Compte rendu des travaux de la Société médicale de l'Yonne; un numéro du *Journal of materia medica;* un exemplaire d'une brochure sur les Écoles de Toul, par M. Husson.

La correspondance manuscrite comprend une lettre de M. Hébert, qui adresse sa démission de membre résidant de la Société de pharmacie. MM. Baudrimont et Bourgoin sont char-

gés de rendre visite à M. Hébert avant que la Société ne prenne une décision au sujet de cette démission.

Deux notes de M. Stanislas Martin, l'une sur le Pao-pereira, et l'autre sur un moyen de conservation de la poudre de seigle ergoté.

Le même membre offre à la Société une tige avec feuilles et fruits d'un arbre du Sénégal connu sous le nom de *Rombo-quiri*.

M. A. Petit dépose sur le bureau de la Société dix exemplaires de la thèse de M. Bougarel sur l'Amygdaline et sur un principe nouveau trouvé dans les feuilles d'un certain nombre de végétaux. Il prie la Société de comprendre ce travail dans le concours du prix des thèses pour l'année 1877.

M. Méhu présente à la Société un nouvel appareil pour le dosage de l'urée.

M. Yvon entretient la Société d'une préparation très-active de seigle ergoté.

Il expose les expériences qui lui font considérer l'hydrate de chloral comme caustique et non comme vésicant.

Le même membre donne les résultats de nouvelles expériences sur les azotates de bismuth, expériences qui lui ont donné des résultats différents de ceux obtenus par M. Ditte, et présente à la Société un nouvel hygromètre.

A propos de la communication de M. Yvon sur le seigle ergoté, M. Bourgoin fait ses réserves en ce qui concerne l'Ergotinine de M. Tanret. Ce corps ne lui paraît pas présenter les caractères d'un produit bien défini, l'auteur n'ayant pas décrit de sels cristallisés.

M. Desnoix présente un échantillon de Labdanum d'une forme particulière.

M. Dubail lit une lettre de M. Andral, vice-président du Conseil d'État, l'informant que le Conseil d'État a émis un avis favorable au sujet de la reconnaissance de la Société de pharmacie comme établissement d'utilité publique.

La Société décide que le rapport si complet, fait à cette occasion par M. Dubail, sera imprimé aux frais de la Société.

La séance est levée à trois heures et demie.

REVUE MÉDICALE.

Nouvelle méthode pour la détermination quantitative du sucre dans le sang; par le docteur PAVY.

Dans la séance de la Société royale de Londres du 14 juin, M. le docteur Pavy a communiqué ses recherches sur une nouvelle méthode pour la détermination de la quantité de glucose dans le sang.

Un volume connu de sang, savoir 20 centimètres cubes, est séparé du corps et mélangé avec 40 grammes de sulfate de soude. Le sang doit être pesé avec beaucoup de précision. On met le mélange dans un matras de la capacité de 200 centimètres cubes, et l'on ajoute à peu près 30 centimètres cubes d'une dissolution de sulfate de soude préalablement chauffée. On chauffe ce mélange jusqu'à ce qu'un coagulum se forme. On filtre à travers un morceau de mousseline, et ensuite on lave bien le coagulum avec la dissolution de sulfate de soude pour ne pas perdre une trace du sucre contenu dans le sang. Le liquide est trouble; il faut donc le faire chauffer encore une fois, et puis le passer à travers un papier à filtrer pour le rendre parfaitement limpide. Ensuite on le fait bouillir, et l'on ajoute à peu près 30 centimètres cubes de la dissolution de tartrate de cuivre et de potasse, c'est-à-dire un excès du réactif. On continue l'ébullition pendant une minute seulement, ce qui suffit pour précipiter le sous-oxyde de cuivre par le sucre. Ensuite on filtre à travers l'asbeste, ou, ce qui vaut mieux, le nouveau *glass wool*. On lave bien le sous-oxyde et on le fait dissoudre dans quelques gouttes d'acide nitrique, après avoir ajouté une petite quantité de solution de peroxyde d'hydrogène.

Le cuivre contenu dans le liquide est déposé sur un cylindre de platine par une pile voltaïque. Le pôle positif est une spirale de fil de platine, autour duquel se trouve le pôle négatif en forme de cylindre creux. L'action de la pile est continuée

jusqu'à ce que les réactifs ordinaires démontrent que tout le cuivre est déposé, opération qui dure ordinairement vingt-quatre heures. On détache le cylindre de platine, on le lave dans l'eau distillée et dans l'alcool, on le fait sécher dans un bain-marie, et enfin on le pèse. La différence dans le poids du cylindre avant et après l'opération donne la quantité de sucre contenu dans le sang. L'électromoteur préféré par M. Pavy est la pile à mercure et à bichromate de Fuller.

Ayant déterminé la quantité de cuivre, il est bien facile d'en calculer le sucre qui a opéré sa réduction. Cinq atomes d'oxyde cuprique du réactif sont réduits par un seul atome de glucose, d'où il résulte que 317 parties de cuivre représentent l'équivalent d'une partie de glucose, ou dans la proportion de 1 de cuivre à 0,5678 de glucose. Pour trouver la quantité de glucose, on n'a qu'à multiplier le poids du cuivre par 0,5678.

Dans un second mémoire, M. Pavy a examiné les questions suivantes :

1° La quantité de sucre qui existe dans le sang à l'état normal;

2° L'état comparatif entre le sang artériel et le sang veineux;

3° Le changement qui se produit dans le sang après qu'il est séparé du système.

M. Pavy s'est appuyé sur le fait que les changements très-rapides qui se produisent dans le sang exigent qu'on prenne les plus grandes précautions afin d'obtenir le sang dans sa condition normale. Si on le prend pendant la vie, l'animal doit être dans un état de parfaite tranquillité; si, au contraire, on le prend après la mort, il faut le retirer aussitôt que possible après que la vie de l'animal est éteinte.

Les expériences de M. Pavy ont été faites sur le sang des chiens, des moutons et des bœufs; chaque échantillon de sang a été analysé deux fois. Les chiffres donnés par M. Pavy sont la moyenne des deux analyses.

M. Pavy a ensuite indiqué les précautions que l'on doit prendre pour s'assurer que le sang retiré des divers animaux est dans l'état normal. Pour les chiens, la méthode de faire tuer les animaux en coupant la moelle épinière a été adoptée,

parce qu'elle est instantanée. Les grands vaisseaux de la poitrine ont été coupés immédiatement, et le sang a été retiré et analysé avant que la coagulation pût commencer.

Pour les moutons, le sang a été pris des animaux tués à l'abattoir de la façon ordinaire, c'est-à-dire par la division des vaisseaux du cou, et le temps qui s'écoulait entre le moment où le sang etait pris et le commencement de l'analyse était d'un quart d'heure.

Les résultats de sept analyses de sang de chien ont démontré qu'il contenait respectivement 0,751, 0,786, 0,700, 0,766, 0,786, 0,921, 0,803 de glucose pour 1,000, ce qui donne une moyenne de 0,787 sur la série entière.

Le sang de mouton a donné respectivement 0,470, 0,490, 0,517, 0,559, 0,569, 0,526 de glucose pour 1,000.

Le sang de bœuf a fourni 0,703, 0,525, 0,492, 0,456, 0,499, 0,588 de glucose, ou une moyenne de 0,543.

Dans la seconde partie de sa communication, M. Pavy a fait connaître les résultats fournis par l'analyse comparative du sang artériel et du sang veineux. Suivant lui, il n'y aurait pas de différence entre le sang veineux et le sang artériel, contrairement à ce qui a été démontré par M. Cl. Bernard (1).

Charbon et septicémie; par MM. Pasteur et Joubert.

Après avoir rappelé les travaux de MM. Davaine, Paul Bert, Coze et Feltz, Koch, Jaillard et Leplat, MM. Pasteur et Joubert poursuivent ainsi :

Résumons d'abord les principales connaissances que nous

(1) Nous avons cru devoir insérer dans le *Journal de pharmacie et de chimie* un extrait des notes présentées par M. Pavy à la Société royale de Londres. Mais les critiques de ce médecin contre la méthode employée par M. Claude Bernard pour doser le sucre dans le sang ne nous paraissent pas fondées. Le procédé employé par l'auteur anglais est trop long et très probablement inexact à cause du grand nombre d'opérations qu'il est obligé de faire. Nous préférons la méthode simple et rapide de M. Cl. Bernard; nous avons publié ses nombreux mémoires dans ce recueil, et nos lecteurs ont pu, par conséquent, en apprécier la valeur scientifique. P.

avons acquises dans le cours de cet exposé, y compris notre note du 30 avril :

I. Le sang d'un animal en pleine santé ne renferme jamais d'organismes microscopiques ni leurs germes. Il est imputrescible au contact de l'air pur, parce que la putréfaction est toujours due à des organismes microscopiques du genre vibrionien, et que, la génération spontanée étant hors de cause, les vibrioniens ne peuvent apparaître d'eux-mêmes.

II. Le sang d'un animal charbonneux ne renferme pas d'autres organismes que la bactéridie. Mais la bactéridie est un organisme exclusivement aérobie. A ce titre il ne prend point de part à la putréfaction ; donc le sang charbonneux est imputrescible par lui-même. Dans le cadavre, les choses se passent tout autrement. Le sang charbonneux entre promptement en putréfaction, parce que tout cadavre donne asile à des vibrions venant de l'extérieur, c'est-à-dire, dans l'espèce, du canal intestinal toujours rempli de vibrioniens de toute sorte. Ceux-ci, dès que la vie normale des tissus ne les gêne plus, amènent une prompte désorganisation.

III. La bactéridie disparaît au sein des liquides en présence du gaz carbonique. Pour le sang charbonneux *pur*, c'est-à-dire ne contenant que la bactéridie sans corpuscules-germes, cette disparition est absolue avec le temps. Du sang charbonneux exposé au contact de l'acide carbonique peut perdre toute vertu charbonneuse par le simple repos. C'est une erreur de croire que la putréfaction, en tant que putréfaction, détruit la virulence charbonneuse.

Le développement de la bactéridie ne peut avoir lieu que d'une manière très-pénible quand elle est en présence d'autres organismes microscopiques.

Tout cela étant rappelé, transportons-nous dans un pays où le charbon est endémique : tel est le département d'Eure-et-Loir. Un animal tombe frappé du charbon. Si nous prélevons sans retard ou peu de temps après la mort une goutte de son sang, nous n'y trouverons que des bactéridies charbonneuses sans trace de vibrions de putréfaction. Suivons le cadavre. Il est abandonné sur un fumier, sous un hangar, ou dans une écurie jusqu'à ce que la voiture de l'équarrisseur passe.

Elle passe tous les deux jours : on ne s'occupe donc pas du cadavre pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures. Dès lors le sang, qui au moment de la mort n'était nullement putride, qui ne l'est pas encore dans les premières heures, parce qu'il ne contient que de la bactéridie charbonneuse et qu'il faut du temps pour que les vibrions de la putréfaction se répandent depuis les intestins, à distance, à travers les tissus ou les capillaires, ce sang, dis-je, devient peu à peu putride et cela en allant du centre vers la circonférence. A ce moment les bactéridies se trouvent associées à des vibrioniens de diverses sortes.

Dans tout ce résumé, rien n'est donné à l'imagination.

On comprend donc que, lorsqu'un expérimentateur écrit à Chartres pour se procurer du sang charbonneux, le plus ordinairement à son insu et à l'insu de ses correspondants, il est exposé à recevoir tout à la fois un sang charbonneux et putride, où la bactéridie est associée à d'autres organismes, notamment aux vibrions de la putréfaction. Notre expérimentateur examine le sang au microscope à l'arrivée. Il le trouve naturellement rempli d'organismes filiformes, mais où l'élément vibrion l'emporte souvent sur l'élément bactéridie, car la bactéridie, être purement aérobie, ne s'est pas développée du tout depuis la mort (bien plus, elle a commencé sa résorption en granulations amorphes), tandis que les vibrions de putréfaction, êtres anaérobies, comme je l'ai établi depuis longtemps, ont pullulé.

Le sang est inoculé. Alors intervient l'influence des faits de notre proposition IV, c'est-à-dire le non-développement de la bactéridie charbonneuse quand elle est associée à d'autres organismes, aérobies ou anaérobies, peu importe, puisque les uns et les autres peuvent soustraire l'oxygène. Notre observateur est alors tout surpris de voir l'animal qu'il a inoculé périr sans la moindre apparence de bactéridies dans son sang, et comme il a semé beaucoup de celles-ci, il conclut naturellement que la bactéridie n'est pas la cause du charbon, qu'elle peut l'accompagner, mais que la virulence charbonneuse reconnaît une autre cause; que la bactéridie n'est de la maladie qu'un épiphénomène.

Mais pourquoi la mort suit-elle l'inoculation du sang charbonneux et vibrionien, puisque la bactéridie ne peut se développer et que le charbon ne saurait prendre naissance? C'est que le sang inoculé était putride, septicémique, pour employer une expression consacrée.

Telle est l'histoire véridique des faits observés par MM. Jaillard et Leplat, et plus récemment par M. Paul Bert. Tous ont été induits en erreur par cette circonstance, que les vétérinaires auxquels ils se sont adressés leur ont envoyé des sangs charbonneux putrides. Et d'autre part, il n'y a pas, comme le pensait le Dr Davaine, de maladie virulente de la vache. Le travail de MM. Jaillard et Leplat doit être rangé à côté de ceux de Gaspard et Magendie, de ceux de MM. Coze et Feltz et des observations plus récentes et plus parfaites du Dr Davaine sur la virulence possible des matières putrides.

Toutefois, il nous reste de nouvelles difficultés à écarter. M. Paul Bert a été beaucoup plus avant que MM. Jaillard et Leplat dans l'étude du sang charbonneux complexe qui lui avait été adressé de l'École d'Alfort. Non content de l'inoculer et d'y constater une source de virulence sans bactéridies, ainsi qu'il était advenu pour MM. Jaillard et Leplat, M. Paul Bert l'a soumis à la compression dans l'oxygène et le sang garde sa virulence, car plusieurs inoculations successives furent toutes suivies de mort. Or les virus sont caractérisés, dans l'état actuel de la science, par l'absence d'organismes figurés microscopiques. La conservation de la virulence, à la suite de la compression, devait conduire M. Paul Bert à admettre la virulence propre sans organismes.

Toutefois, rappelons qu'il y a un instant nous avons été conduits à restreindre la remarquable loi physiologique découverte par M. Paul Bert. Vraie pour les vibrions filiformes, elle a cessé de l'être, au moins entre certaines limites, et pour l'un d'eux, la bactéridie, après qu'elle fut transformée en corpuscules-germes. Nous avons vu la bactéridie charbonneuse périr intégralement quand elle n'est que bactéridie filiforme, capable, au contraire, de se reproduire facilement à la suite d'une compression énergique de 10 atmosphères, prolongée pendant vingt et un jours quand elle contient des corpuscules bril-

lants. Ne se pourrait-il pas, dès lors, que ce qu'on considère comme le virus septicémique fût également un être organisé microscopique, capable de se transformer en corpuscules brillants que ne détruirait pas l'oxygène à haute tension? Comment s'arrêter cependant à une telle hypothèse, puisque le sang septicémique, cent fois examiné, n'a pas montré d'organismes microscopiques : je parle ici du véritable virus septique, de celui de Davaine, de celui qui tue à des doses infinitésimales, et non de celui des liquides putrides proprement dits, souvent peu dangereux, quoique très-chargés de vibrioniens.

(*A suivre.*)

VARIÉTÉS.

Sur un produit désigné sous le nom de sulfate de quinine d'Allemagne (1).

Sous le nom de *sulfate de quinine d'Allemagne* de la fabrique Paul Clary, on trouve dans le commerce, en Italie, un produit qui n'a rien de commun avec le sulfate de quinine et qui se vend aux pharmaciens au prix de 300 francs le kilogramme. La maison qui le vend ne craint pas d'annoncer : « que ce sulfate de quinine n'est pas un véritable sulfate de quinine, mais un composé hétérogène qui, par sa légèreté et sa forme cristalline, satisfait la vue plus que le sulfate de quinine et qui jouit absolument des mêmes propriétés thérapeutiques; *le pharmacien peut donc le livrer en conscience dans les cas les plus graves de fièvre entermittente.* »

Le docteur Protesi a présenté sur cette question un rapport très-intéressant à la Société de médecine et de physique de Florence. Il a fait connaître dans ce travail les caractères qui distinguent le *faux sulfate de quinine du vrai.*

(1) *Annali di chimica*, septembre 1877.

Le faux sulfate de quinine est blanc, très-léger, et cristallise en aiguilles soyeuses, comme le vrai sulfate. Comme ce dernier, il est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme et précipite en blanc par l'ammoniaque. Mais le vrai sulfate de quinine est à peine soluble dans l'eau, tandis que le faux y est très-soluble. Le sulfate vrai donne avec le chlorure de baryum un précipité abondant, tandis que le faux ne précipite pas par ce réactif.

Le sulfate vrai a une saveur très-amère, persistante; le faux a une amertume beaucoup moins prononcée et qui ne tarde pas à disparaître.

Le vrai sulfate de quinine, chauffé sur une lame de platine, brûle avec une flamme fuligineuse; le faux sulfate brûle en répandant des vapeurs violettes qui ont quelque ressemblance avec celles de l'iode (1).

M. Pratesi appelle aussi l'attention des pharmaciens sur la sophistication du sulfate de quinine par l'acide salicylique. Pour reconnaître cette substance, voici comment il opère :

On prend 10 à 15 centigrammes de sel suspect, on l'introduit dans un tube à essais et l'on y ajoute quelques gouttes d'acide azotique en agitant pendant une minute environ; puis on verse de l'ammoniaque jusqu'à saturation, et s'il se forme un précipité très-blanc, on est certain que le sulfate ne contient pas d'acide salicylique. Lorsqu'au contraire il en renferme, il prend une couleur jaunâtre plus ou moins prononcée. Dans un autre essai, on traite 50 centigrammes de sel suspect par 3 ou 4 grammes d'eau distillée, puis quelques gouttes d'acide acétique. Si le sel ne contient pas d'acide salicylique, il se dissout entièrement; si au contraire il y a un résidu, on l'introduit dans un tube à essai que l'on chauffe à une température élevée. S'il répand une odeur d'acide phénique, on peut en conclure que le sulfate est fraudé par l'acide salicylique. On sait en effet que cet acide a la propriété de se dédoubler par la chaleur en acide phénique et en acide salicylique (2).

P.

(1) Il est désirable que M. Pratesi détermine la composition de ce faux sulfate de quinine.

(2) On pourrait aussi utiliser le procédé indiqué par M. Yvon pour la re-

Vins fuchsinés. — Jugement de Nantes et arrêt de la Cour de Rennes.

Nous recevons de l'un de nos abonnés la communication suivante, qui nous paraît de nature à intéresser nos lecteurs tant en raison du sujet depuis longtemps controversé de l'emploi de la fuchsine pour la coloration des vins qu'en raison du jugement et de l'arrêt qui viennent d'être rendus et qui paraissent devoir fixer la jurisprudence sur cette question importante.

Les marchands de la Loire-Inférieure se livrent à un commerce très-considérable de vins dits d'*opération* et qui consistent en des mélanges divers de vins blancs de la localité ou des îles de Ré et d'Oléron que l'on additionne de vins épais expédiés du midi de la France, d'Espagne ou d'Italie.

Depuis quelque temps des maisons du Midi et des négociants de Barcelone avaient expédié à Nantes des quantités considérables de vins d'une couleur rouge admirable, récoltés aux environs de Perpignan, à Beni-Carlo, à Muro et dans quelques crus d'Italie.

Les produits naturels des dernières récoltes ne comportant pas une aussi riche couleur que celle dont ces vins offraient le brillant spécimen, on vendit beaucoup et l'on vendit fort cher aux marchands de vins de Nantes.

La justice fit faire de nombreuses saisies dans les magasins de Nantes, des experts furent nommés, et cent-soixante-sept échantillons furent soumis à l'analyse de MM. Bobierre, professeur à l'École supérieure des sciences, Andouard, professeur à l'École de médecine et de pharmacie, et Herbelin, chef des travaux chimiques de la même École. Presque tous les vins étaient, selon le rapport des experts, remontés en couleur à

cherche de l'acide salicylique dans les vins et dans l'urine. On se rappelle qu'il a proposé d'agiter avec de l'éther le liquide additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'éther s'empare de l'acide salicylique et l'abandonne par l'évaporation spontanée, au-dessus d'une solution faible de perchlorure de fer, en produisant un anneau fortement coloré en violet.

l'aide de fuchsine diluée dans ce qu'on appelle la *colorine Blanchard*, mixture de caramel et de fuchsine plus ou moins pure.

Telle était la quantité de fuchsine contenue dans les mélanges saisis à Nantes sous le nom de *vins d'opération*, qu'à son aide, les experts ont pu teindre des écheveaux de soie et des foulards qu'ils ont joints au long procès-verbal de leurs opérations.

Les affaires soumises au tribunal correctionnel de Nantes étaient complexes, très-distinctes les unes des autres, et dans les audiences nombreuses que M. le vice-président Crucy a présidées avec une grande supériorité, le barreau a largement utilisé — c'était son droit — les assertions de M. Bergeron relatives à l'innocuité de la fuchsine.

Les experts, de leur côté, ont soutenu résolûment une doctrine qui, finalement adoptée par le tribunal, a été ces derniers jours confirmée par la Cour de Rennes. Elle a permis de saisir des produits fraudés dans une proportion souvent notable et de faire triompher les intérêts de la morale publique et du commerce honorable.

MM. Bobierre, Andouard et Herbelin ont successivement passé en revue, devant le tribunal de Nantes, les assertions et les expériences de M. le docteur Bergeron, puis les expériences plus nombreuses et contradictoires de professeurs éminents de la Faculté de Nancy.

Ils ont fait observer que si, d'une part, une expérience négative ne détruit pas une expérience affirmative, de l'autre, il leur est permis, à eux qui n'ont puisé leur opinion que dans les travaux d'autrui, de faire un choix selon leur raison et leur conscience. En admettant même que la fuchsine soit chimiquement pure, qu'elle ait eu une parfaite innocuité dans quelques cas plus ou moins bien observés, il n'en demeure pas moins établi que l'impureté de ce colorant peut entraîner de graves conséquences, que l'usage répété d'un colorant étranger au raisin peut être regardé comme *nuisible* et qu'en tout cas, s'il y a doute sur un tel point, ce doute doit profiter à la santé publique et non à un commerce interlope dont on ne saurait trop condamner les pratiques.

Le tribunal correctionnel a jugé dans ce sens; il a pu dès lors décider que les vins falsifiés seraient saisis et distillés, et que l'alcool en serait remis aux établissements de bienfaisance. En ce qui concerne les vins fuchsinés détenus par des négociants de Nantes, ayant agi de bonne foi, le tribunal, en déclarant les inculpés non coupables, ne pouvait cependant laisser vendre leurs produits. Il ne faut pas oublier d'ailleurs qu'à l'heure où nous traçons ces lignes les laboratoires des douanes sont chargés de l'essai des vins d'importation et que tout liquide artificiellement coloré est impitoyablement prohibé. Le tribunal correctionnel, prenant les différents faits en considération, a décidé que tous les vins saisis seraient distillés aux frais de qui de droit et sous la surveillance de la régie, solution qui a eté au surplus parfaitement acceptée par les intéressés.

Voici l'extrait de l'arrêt comparatif que vient de rendre la Cour de Rennes dans l'une des affaires dont nous venons de parler.

« Le nommé B., déclaré coupable d'avoir, depuis moins de trois ans et en 1876, falsifié des boissons destinées à être vendues, et mis en vente, à Nantes, des boissons qu'il savait être falsifiées, avec ces circonstances que lesdites boissons contenaient des mixtions étrangères, nuisibles à la santé, a été condamné à la peine de quinze jours de prison, par corps à 200 francs d'amende et aux frais, à deux mois de contrainte par corps pour le recouvrement de l'amende et des frais.

« La Cour a ordonné en outre la confiscation de tous les vins saisis à Nantes, et reconnus par les experts comme renfermant des mixtions étrangères, nuisibles à la santé; que ces vins seront mis à la disposition de l'administration, pour être attribués aux établissements de bienfaisance de la ville de Nantes après distillation préalable, ou, au cas où cette opération serait impossible, en ordonne la destruction. »

M. G., agent de la Société générale des vins du Midi, qui avait vendu des vins colorés au moyen d'un caramel fuchsiné, a été condamné par le tribunal correctionnel de Bordeaux, comme coupable de tromperie sur la qualité de la marchan-

dise vendue, à 500 francs d'amende et à l'insertion du jugement dans quatre journaux.

Principales dispositions de la loi sur la pharmacie votée par le Conseil fédéral et le Parlement de l'Empire allemand (1).

Pour créer une pharmacie, il faut y être autorisé par un arrêté de l'administration compétente.

La création d'une pharmacie peut être autorisée toutes les fois que chacune des pharmacies voisines peut être assurée de conserver, eu égard aux circonstances locales, un débit suffisant pour son exploitation.

L'arrêté qui autorise la créatiun d'une pharmacie ne peut être pris qu'en conséquence d'une demande régulière.

Si cette demande concerne une localité, et pour les villes de plus de 100,000 âmes un quartier pour lequel il a été reconnu dans les douze mois précédents qu'une création ne peut être consentie, l'autorité compétente peut d'office l'écarter. Dans le cas contraire, il est procédé à l'instruction de cette demande d'après les prescriptions administratives indiquées dans la loi, et le pétitionnaire aura à consigner pour les frais une somme fixe de 50 marks.

Est exclu du concours ouvert pour la création d'une pharmacie :

1° Quiconque n'a pas le diplôme de pharmacien ;

2° Quiconque n'a pas été, dans le cours des cinq dernières années, employé pendant trois ans au moins dans une pharmacie ;

3° Quiconque possède ou a possédé une pharmacie ; cette dernière cause d'exclusion n'existe pas pour ceux qui possèdent la même pharmacie depuis au moins dix ans.

S'il y a plusieurs candidats, la préférence est acquise a qui a passé ses examens un an au moins avant ses compétiteurs ; parmi ceux qui les ont passés la même année, c'est l'ordre de mérite qui décide, et si la note de l'examen est la même pour

---

(1) *Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine.*

plusieurs candidats, le choix est abandonné à l'appréciation de l'autorité.

L'arrêté qui confère le droit de créer, doit mentionner exactement l'emplacement de la pharmacie nouvelle ainsi que la date de l'ouverture.

Si le délai fixé par l'administration expire sans que le titulaire ait ouvert la pharmacie, l'autorisation d'exercer peut être accordée à un autre.

Le droit d'exploiter une pharmacie déterminée repose sur une concession personnelle et viagère. A la mort du concessionnaire, s'il a laissé une veuve ou bien un enfant mineur, l'exploitation peut être continuée par un pharmacien diplômé pendant trois ans, et dans le cas contraire pendant un an au compte des héritiers.

Il est interdit au propriétaire d'une pharmacie privée (*Hausapotheke*) (tenue par un médecin) de délivrer des médicaments à d'autres qu'aux malades qu'il est appelé à traiter.

Le propriétaire d'une pharmacie peut être autorisé à établir une succursale dans une localité dépourvue de pharmacien.

Pour transférer une pharmacie, il est nécessaire d'y être autorisé par une décision de l'administration compétente.

Si le concessionnaire laisse une veuve ou un enfant mineur, le droit d'exploiter la pharmacie expire au bout de trois ans; dans tous les autres cas, un an après sa mort.

La suppression d'une pharmacie est prononcée de plein droit dans des cas déterminés par la loi.

Tous les privilèges exclusifs octroyés pour l'exploitation des pharmacies sont abrogés fin 1900.

Nul ne peut commencer l'exploitation d'une nouvelle pharmacie, ou continuer celle d'une pharmacie existante, sans en aviser quinze jours à l'avance l'autorité compétente, avec les pièces justificatives à l'appui et l'indication des locaux affectés à cette exploitation.

Il appartient au Conseil fédéral de prescrire tout ce qui concerne la nature et le mode de préparation des substances médicinales vendues dans les pharmacies, et de déterminer celles dont la conservation ou la manipulation sont soumises à des règles spéciales.

La fixation des médicaments obligatoires rentre dans la compétence du gouvernement de chaque État.

Il est défendu de tenir en vente dans l'officine même autre chose que des médicaments simples et composés.

Il appartient au gouvernement de chaque pays d'interdire ou de permettre la vente des remèdes secrets.

Avant qu'elle soit ouverte ou en cas de transfert immédiatement après, chaque pharmacie doit être soumise à une inspection qui se répétera au moins une fois tous les trois ans. Le soin de cette inspection est confié à un fonctionnaire médical et à un pharmacien désignés à cet effet par l'administration compétente, avec l'adjonction d'un représentant de la police locale.

S'il est constaté de notables irrégularités, l'ouverture ou la continuation de l'exploitatiou peut être interdite.

Est passible d'une amende de 1,000 marks quiconque ouvre une pharmacie sans y être autorisé ou qui, après la fermeture d'une pharmacie, en continue l'exploitation.

Est passible de la même peine quiconque dirige une pharmacie sans diplôme et sans autorisation.

On peut faire cesser l'exploitation d'une pharmacie par mesure de police.

Des bases de la certitude médicale, conférence d'ouverture du cours de thérapeutique et de matière médicale à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille; par le Dr A. Joire, professeur de thérapeutique et de matière médicale à la Faculté de médecine de Lille. Un vol. in-8°. Prix : 2 fr.; chez G. Masson, libraire de l'Académie de médecine, place de l'École-de-Médecine, 17.

Doryphora. — La pomme de terre cultivée dans l'Amérique septentrionale est attaquée, depuis 1859, par un insecte appelé *Doryphora* ou *Colorado*. Ce *coléoptère de la pomme de terre* a beaucoup de rapport avec les coccinelles ou bêtes à bon Dieu. Après avoir envahi une grande partie des États-Unis et du Canada et y avoir causé des ravages incalculables,

le Colorado est arrivé dans les ports d'où partent de nombreux navires pour l'Europe et a été importé cette année en Allemagne.

En vertu des décrets du 27 mars 1875 et du 11 août 1877, l'entrée et le transit des pommes de terre provenant des États-Unis, du Canada et de l'Allemagne, sont interdits en France.

Dans le but de faciliter les recherches, le ministère de l'agriculture a publié une note très-intéressante faisant connaître les caractères qui distinguent le Colorado des autres insectes, ses mœurs et les mesures à prendre immédiatement dans le cas où sa présence serait constatée dans un champ de pommes de terre.

Le Colorado n'attaque pas les tubercules de la pomme de terre, mais il empêche leur développement en dévorant toutes les feuilles de cette plante.

Cette instruction comprend une très-belle planche représentant : 1° les œufs du Doryphora; 2° les œufs après éclosion; 3° les jeunes larves; 4° les larves de dix à douze jours; 5° les larves entièrement développées; 6° les nymphes; 7° les insectes parfaits.

Épidémie d'intoxication saturnine. — Dans la séance du 25 juillet dernier, M. le Dr Ducamp a présenté à la Société de médecine publique le tableau de 66 cas d'intoxication saturnine dans le VIIIe et le XVIIe arrondissement de Paris. Cette épidémie était causée par l'usage de bois peints de démolition pour le chauffage des fours de boulanger. Une ordonnance de M. le préfet de police interdit l'emploi de ces bois pour le chauffage des fours.

Académie de médecine. — L'Académie est autorisée à accepter la donation faite par Mme veuve Buignet d'un titre de rente 3 p. 100 de 1,500 francs, pour la fondation d'un prix annuel qui portera le nom de *prix Henri Buignet*.

Concours. — Un concours s'ouvrira à l'École de médecine et de pharmacie de Marseille, le 4 février 1878, pour un emploi de suppléant des chaires de sciences naturelles.

Un autre concours s'ouvrira, le 15 mars 1878, à l'École de médecine et de pharmacie de Limoges, pour un emploi de suppléant des chaires de chimie et d'histoire naturelle.

Par arrêté du 9 octobre la chaire de pharmacie galénique de l'École supérieure de pharmacie de Paris est déclarée vacante.

Un décret du 15 juillet 1877 règle les épreuves de la licence et du doctorat ès sciences.

M. Malespine, pharmacien de 1[re] classe de la marine, est nommé pharmacien principal.

M. Bichat est nommé professeur de physique à la Faculté des sciences de Nancy.

M. Caventou, membre de l'Académie de médecine, est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

M. Weddel, connu par ses importants travaux sur les quinquinas, est mort à Poitiers.

Tribunal correctionnel de Rouen. — M. S., marchand d'eaux minérales à Rouen, a été condamné à trois mois de prison, 50 francs d'amende, à la confiscation des objets saisis, à l'insertion du jugement dans deux journaux de Rouen, à l'apposition de douze affiches, ainsi qu'aux dépens, pour altération et imitation d'eaux minérales naturelles. M. Clouet, expert du parquet, avait été chargé d'analyser les eaux minérales saisies.

Une commission vient d'être installée à Rome par le gouvernement italien, sous la présidence du sénateur Cannizzaro, professeur de chimie à l'Université, en vue de préparer une nouvelle pharmacopée italienne.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'essénce artificielle de moutarde du commerce;

par M. E. Mylius. (1). — Le prix de l'essence de moutarde artificielle allemande (63 fr. 75 le kilog.) est notablement inférieur à celui de l'essence naturelle (88 fr. 75 le kilog.); cette différence n'existerait évidemment pas si les deux produits étaient chimiquement identiques. Les résultats suivants de l'examen de 500 grammes d'une essence de moutarde artificielle du commerce justifient cette différence de prix.

Soumise à la distillation fractionnée, cette essence artificielle donne à une première distillation 30 grammes d'un liquide bouillant entre 55° et 145°, qu'une rectification partage en 4 grammes d'un liquide dont le point d'ébullition varie entre 45 et 68° et en huile de moutarde décomposée, bouillant entre 68 et 145°. Le liquide de la première distillation (bouillant entre 55-145°) contenait de l'acide cyanhydrique dans la proportion de 0,02 p. 100 du poids de l'essence de moutarde mise en expérience. L'acide sulfocyanhydrique n'y a pas été décelé. En sursaturant par le carbonate de potasse le liquide aqueux, on en a séparé une petite quantité d'un composé alcoolique ou éthéré qui paraît dériver de l'alcool allylique.

La partie volatile entre 45-68° a une forte densité, un grand pouvoir réfringent et une odeur éthérée un peu masquée par l'odeur de moutarde. Sa solution alcoolique, traitée par l'hydrate de potasse, abandonne après évaporation des aiguilles cristallines de xanthogénate de potasse. La solution de ces cristaux donne un précipité jaune par l'acétate de plomb et par le sulfate de cuivre. Aussi l'auteur conclut-il que l'élément principal de la partie la plus volatile de l'essence de moutarde artificielle est le sulfure de carbone; les autres éléments sont un peu de thiosinamine, de sulfocyanhydrate d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque.

En lavant avec de l'ammoniaque la faible quantité de liquide bouillant entre 70 et 145°, on a obtenu du sulfhydrate d'ammoniaque et de la thiosinamine fusible à 74°.

Le produit distillé entre 145-148° est de l'essence de moutarde: celle-ci forme les neuf dixièmes de la masse totale. Elle est incolore, même après un mois de distillation, et son odeur

(1) *Archiv der Pharmacie*, mars 1877, p. 201.

est franchement celle de l'essence de moutarde naturelle.

Vers 148°, le point d'ébullition s'élève presque subitement à 190°. Il reste alors environ 15 grammes d'un résidu brun foncé.

La portion distillée entre 148-180° a été soumise à la rectification; l'ammoniaque en a séparé de la thiosinamine fusible à 74° C. La partie non attaquée par l'ammoniaque bouillait entre 180 et 190°; la petite proportion de cette substance très-dense n'a pas permis une étude détaillée. En résumé, en rapportant les résultats obtenus à 1 kilogramme, cette essence de moutarde artificielle contenait:

0,2 d'acide cyanhydrique, 8 de sulfure de carbone, 922 d'essence de moutarde pure, 40 d'un polysulfure, probablement de trisulfure d'allyle, 30 de corps indécomposés, azotés sulfurés et non volatils.

M. Mylius mentionne d'ailleurs que la proportion des éléments étrangers doit varier avec le mode de fabrication.

L'acide sclérotique, principe actif du seigle ergoté; par MM. Dragendorff et Padwissotzky (1). — L'ergot de seigle, réduit en poudre fine, est épuisé par l'eau distillée; l'extrait concentré dans le vide et encore liquide est traité par un volume égal au sien d'alcool à 95° C. L'alcool précipite une substance particulière, la scléromucine, une partie des sels et une grande partie de la matière grasse en suspension. Après vingt-quatre ou quarante-huit heures de repos dans la glace, le liquide est filtré, puis on l'additionne d'alcool à 95° en quantité suffisante pour précipiter tout l'acide sclérotique en combinaison avec les bases (principalement à l'état de sclérotate de chaux). Le nouveau dépôt est favorisé, comme le précédent, par un séjour prolongé sur la glace; il est de couleur brune, très-adhérent aux parois du vase, ce qui facilite la décantation du liquide surnageant. On mélange ce dépôt avec de l'alcool à 80 p. 100, puis on le soumet à l'action dissolvante de l'alcool à 40 p. 100, qui ne laisse indissoutes que des substances sa-

(1) *Pharmaceutical Journal*, 11 août 1877, d'après *News Remedies*. Voir sur ce sujet ce recueil, 4e série, 1876, t. XXIV, p. 260 et suivantes.

lines étrangères et une petite quantité de scléromucine. Au liquide de nouveau filtré, on ajoute alors de l'alcool absolu, lequel précipite l'acide sclérotique uni à des bases et à quelques impuretés; on le dessèche sur l'acide sulfurique. Dans cet état brut, l'acide sclérotique laisse environ 12,9 p. 100 de cendres, contenant 8,5 de potassium, 0,36 de calcium, 4,3 de sodium, 2,74 d'acide phosphorique et 3,4 p. 100 d'acide silicique.

Si, avant ce traitement par l'alcool absolu, on fait agir l'acide chlorhydrique (D = 1,100) sur l'acide sclérotique brut et qu'on laisse le mélange en repos pendant quelques heures, on obtient de l'acide sclérotique qui ne contient pas plus de 3 p. 100 de cendres; on peut même abaisser ce chiffre à moins de 2 p. 100 en redissolvant le produit et le précipitant de nouveau par l'acide chlorhydrique. Mais l'acide chlorhydrique décompose manifestement l'acide sclérotique; aussi ne peut-il servir à sa purification parfaite, d'autant plus que le liquide retient en dissolution une partie du produit.

A l'état de pureté, l'acide sclérotique est incolore et insipide. Sa solution aqueuse est faiblement acide, elle décompose lentement, même à chaud, le carbonate de chaux. L'acide azotique (D=1,2) bouillant, réagissant sur l'acide sclérotique, donne de l'acide oxalique et de l'acide picrique en petite quantité, en même temps qu'une matière que les alcalis font passer au jaune. L'acide azotique plus concentré le transforme en acides picrique, oxalique, mucique, tartrique et aposorbique. Ce n'est pas un glycoside. En traitant le seigle ergoté par l'alcool bouillant, additionné d'acide sulfurique, on obtient une petite quantité d'acide sclérotique, mais des difficultés pratiques et la transformation partielle de l'acide sclérotique au contact de l'alcool sulfurique s'opposent à ce mode d'extraction.

Comme les alcaloïdes, l'acide sclérotique est précipité par l'acide phosphomolybdique, par le tannin et par l'acétate de plomb additionné d'ammoniaque, mais les autres réactifs des alcaloïdes ne le précipitent point.

A l'état de pureté, l'acide sclérotique est hygroscopique, mais non déliquescent. Un bon ergot de seigle rend 4 à 4,5 p. 100 d'acide sclérotique, rarement moins de 1,5 à 2 p. 100.

Sur le beurre, son analyse, ses adultérations (suite)(1). —*Dosage des acides gras.* — D'après une analyse de Bromeis, considérée pendant longtemps comme exacte, le beurre contient :

Margarine	68
Butyroléine	30
Butyrine, caprine et caproïne	2
	100

Ces 2 p. 100 de butyrine et d'autres glycérides d'acides volatils (calculés comme butyrine) représentent 1,74 p. 100 d'acide butyrique, puisque 302 parties de butyrine correspondent à 264 parties d'acide butyrique. Il a été démontré que la margarine de Bromeis est un mélange d'acide stéarique et d'acides gras volatils, enfin que la butyroléine est de la trioléine ordinaire.

MM. Otto Hehner, analyste public de l'île de Wight, et Arthur Angell (2), analyste public du comté de Southampton, ont fait dans ces dernières années de nombreuses recherches sur la matière grasse du beurre.

En voici le résumé : 1° La quantité d'acide butyrique contenue dans la matière grasse du beurre est beaucoup plus considérable qu'on ne l'a cru jusqu'ici. 2° Le poids de l'acide butyrique dans la matière grasse du beurre est constant, indépendant de l'alimentation de la vache, de sa race, de la saison, du mode de préparation du beurre et des autres conditions que l'on suppose généralement exercer une influence sur la composition de la graisse. 3° La saponification de la matière grasse du beurre (débarrassée de la caséine, des sels, de l'eau) et la distillation des acides gras, font constater 6 à 7 p. 100 d'acides gras volatils plus ou moins solubles dans l'eau (3), et 85 à

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXVI, p. 362.

(2) *Butter, its Analysis and Adulterations*, 2e édit., London, 1877. Librairie J. et A. Churchill.

(3) M. le Dr Dupré estime aussi à 5 à 6 p. 100 le total des acides volatils de la matière grasse du beurre (moyenne de quatre dosages 5,7 p. 100). En y comprenant la glycérine, le poids total des matières autres que les acides stéarique et oléique s'élève à 11,69 p. 100. Ces chiffres ont été obtenus par

87,5 p. 100 d'acides gras fixes (stéarique et oléique). Pour effectuer cette saponification, MM. Hehner et Angell, sur le conseil de M. Turner, analyste public de Portsmouth, se servent d'une solution alcoolique de potasse caustique; la saponification est complète, très-rapide, elle se fait au bain-marie, aussi n'y a-t-il aucun danger de projection de la matière. 4° Si l'on saponifie les graisses de mouton, de bœuf, de porc, les huiles de palme, de coco, d'olive et autres, on obtient 95,5 p. 100 d'acides gras insolubles dans l'eau.

Je vais exposer dans ses détails le mode opératoire suivi par MM. Hehner et Angell pour le dosage des acides gras du beurre. La matière grasse du beurre, filtrée, exempte d'eau, de caséine et de sels, est versée (3 à 4 grammes) dans une capsule de porcelaine de 5 à 6 pouces de diamètre. Pour cela, on pèse le petit vase de verre qui contient la matière grasse fondue, puis, à l'aide d'une baguette de verre bien sèche, on fait couler dans la capsule le poids de graisse voulu; on pèse de nouveau le vase de verre pour déterminer le poids exact de la matière grasse écoulée. Celle-ci est fondue au bain-marie, puis additionnée de 50 centimètres cubes d'alcool à 85 p. 100. L'alcool méthylique peut servir au même usage, s'il est exempt de matières résineuses. La matière grasse se dissout dans l'alcool chaud et forme bientôt une liqueur jaune limpide; en agitant le mélange avec la baguette de verre, la dissolution s'effectue plus rapidement. Dès que la dissolution est complète, on ajoute un ou deux grammes de potasse ou de soude caustique fondue, et l'on agite en évitant de faire bouillir l'alcool, ce qui entraînerait une perte de matière. La saponification du beurre est rapide; elle dégage une odeur agréable d'éther butyrique qui rappelle celle de l'ananas. Au bout d'une ou de deux minutes, on fait tomber quelques gouttes d'eau distillée dans le liquide alcoolique. S'il se trouble, on maintient la capsule au bain-marie, car la saponification n'est pas complète; on arrête l'opération quand l'eau ne trouble plus la liqueur saponifiée. L'eau

deux méthodes : 1° par le chauffage de la matière grasse entre 260 et 290° dans un fort tube d'argent exactement clos; 2° par la saponification en tube clos à l'aide d'une solution alcoolique de potasse (*Analyst*, 1876).

prend une part à la saponification; aussi ne doit-on pas recourir à l'alcool absolu pour cette opération.

En remplaçant la potasse solide par une solution alcoolique de l'alcali caustique, on prévient l'introduction des matières étrangères, particulièrement celle des carbonates qui donnent lieu à une effervescence et à une perte lors de la saturation du savon par un acide. La masse saponifiée, desséchée au bain-marie, est reprise par l'eau distillée; la solution est transparente. Mais si l'on avait ajouté l'eau trop tôt (avant que la saponification fût complète), la matière grasse non saponifiée se séparerait en gouttelettes huileuses insolubles dans l'alcool dilué; l'opération serait à recommencer sur des matières neuves.

Quand l'alcool est volatilisé, on remplit d'eau distillée la capsule de porcelaine, puis on verse de l'acide chlorhydrique pour mettre les acides gras en liberté. On fond les acides gras (toujours au bain-marie) et on les maintient en fusion pendant une demi-heure jusqu'à ce que le liquide soit clair. L'eau du bain-marie ne doit pas bouillir.

Cela fait, on dessèche dans l'étuve à eau bouillante un filtre de papier de Suède, très-épais et de bonne qualité, de 5 pouces environ de diamètre, en même temps qu'un tube à peser les filtres avec son bouchon, et un petit vase de verre (*becherglas* des Allemands, *beaker* des Anglais). Le vase, le tube à filtre et le tube et son filtre sont pesés; on connaît ainsi le poids du vase augmenté de celui du filtre. La pesée du filtre, à cause de son état hygroscopique, doit être effectuée dans le tube ou entre deux verres de montre. On ne peut pas tarer ce filtre avec un autre filtre de même papier et de même poids parce que l'air humide n'agirait pas sur le filtre gras comme sur le filtre sec. Ce filtre doit être assez épais pour que l'eau bouillante ne le traverse que goutte à goutte. Avec un tel filtre bien ajusté sur l'entonnoir, il est possible d'obtenir un liquide filtré parfaitement clair absolument exempt de toute trace de matière grasse. La filtration est, à la vérité, un peu lente; mais ce n'est qu'un léger inconvénient, si l'on considère qu'un papier mince laisse toujours passer une minime proportion des acides gras. Un double filtre est souvent un avantage.

Le filtre est d'abord humecté et partiellement rempli d'eau bouillante, puis on verse les acides gras et le liquide acide qui les accompagne. Quand tout le contenu de la capsule a été versé dans l'entonnoir, l'entonnoir est lavé à l'eau bouillante de façon à dépouiller en même temps et aussi complétement que possible la capsule et la baguette de verre de toute trace de matière grasse. Si l'opération a été bien faite, il ne reste rien dans la capsule; on peut d'ailleurs s'assurer, par un lavage à l'éther et par l'évaporation de cet éther dans un vase mince taré, du poids excessivement minime de cet acide gras (de 0gr,0008 à 0gr,0016). On peut aussi ajouter ce faible résidu aux acides gras du filtre sans tenir compte de son poids séparément.

Les acides gras en totalité contenus dans le filtre y sont lavés à l'eau bouillante. On peut faciliter l'écoulement de l'eau mère en faisant tourner le liquide dans le filtre, puisque celui-ci ne doit jamais être rempli au delà des trois quarts. Le lavage du filtre exige 700 à 1,000 centimètres cubes d'eau distillée bouillante pour que le papier de tournesol ne rougisse plus au contact du liquide filtré.

Quand il ne reste plus sur l'entonnoir que le filtre et les acides gras, on plonge l'entonnoir dans l'eau froide, de façon que la surface de la graisse soit au niveau de celle de l'eau; quand la substance grasse est solidifiée, on détache le filtre de l'entonnoir avec les plus grands soins, on le place dans un petit vase de verre (becherglas) et on le dessèche à l'étuve à eau bouillante. Après deux heures de dessiccation on fait une première pesée, que l'on renouvelle de demi en demi-heure jusqu'à ce que l'on ne constate plus qu'une différence d'un ou de deux milligrammes dans les pesées. On conçoit que la présence d'un acide volatil dans l'acide gras exigerait une dessiccation très-prolongée; aussi est-il très-avantageux de pousser le lavage à l'eau bouillante d'autant plus loin que l'acide caproïque, par exemple, est très-peu soluble dans l'eau. Voici un exemple de dosage :

	gr.
Le vase de verre et la matière grasse du beurre pèsent......	39,3226
Le vase............................	36,0395
La matière grasse du beurre..........	3,2831

Le tube et le filtre		15,4281
Le tube vide		14,8451
	Le filtre	0,5830
Le vase vide		20,9967
Le vase et le filtre		21,5797
Le vase, le filtre et les acides gras (après 2 heures de dessiccation)		24,4642
— —	(2 h. 1/2)	24,4500
— —	(3 heures)	24,5505
Acides gras		2,8703

Acides gras, 87,42 *p.* 100.

Un séjour trop prolongé de l'acide gras dans l'étuve amènerait finalement une très-minime augmentation de son poids; celle-ci semble le résultat d'une absorption de l'oxygène par les acides gras.

La moyenne du rendement en acides gras fixes est pour le beurre naturel 87,24 p. 100, pour 35 expériences (maximum : 87,9; minimum : 86,1 p. 100).

La nature des aliments donnés à la vache exerce si peu d'influence que le docteur Turner a nourri une vache pendant un très-long temps avec des tourteaux d'huileries sans que le rendement du beurre en acides gras se soit élevé au delà de 87 p. 100, ni abaissé au-dessous de 86,6 p. 100.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

—

Sur les produits qui résultent d'une chloruration complète des composés aromatiques; par M. Ruoff (1). — *Diphénylméthane* $C^{13}H^{12} = (C^6H^5)^2CH^2$. — Le diphénylméthane a été soumis successivement à l'action du chlore à froid, puis à 350° en tubes scellés, en présence du chlorure d'iode; on ou-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1876, p. 1483.

vrait les tubes de temps en temps pour donner issue à l'acide chlorhydrique produit et pour saturer le chlore. Lorsque la chloruration est complète, on obtient des aiguilles de *benzine perchlorée* C^6Cl^6 et du *perchlorométhane* CCl^4, — $(C^6H^5)^2CH^2 + 28Cl = 2C^6Cl^6 + CCl^4 + 12HCl$.

Diphényltrichloréthane $(C^6H^5)^2CH,CCl^3$. — Les produits ultimes de l'action du chlore sont la *benzine perchlorée* C^6Cl^6 et le *perchloréthane* C^2Cl^6.

Naphtaline, $C^{10}H^8$. — L'auteur a obtenu d'abord un produit dont la composition est représentée par la formule $C^{10}Cl^8$. La *naphtaline perchlorée* qui cristallise en longues aiguilles étant chauffée en tubes scellés avec du chlorure d'iode, s'est transformée en *benzine perchlorée*, perchlororéthane et perchlorométhane, C^6Cl^6, C^2Cl^6 et CCl^4.

Anthracène, $C^{14}H^{10}$. — L'action du chlore sur l'anthracène donne comme produits ultimes de la benzine perchlorée C^6Cl^6 et du perchlorométhane, C^2Cl^6.

Avec l'*essence de térébenthine*, $C^{10}H^{16}$, il se forme de la benzine perchlorée, du perchloréthane et du perchlorométhane.

Le *diphényle* $(C^6H^5)^2$ semble être le seul composé aromatique qui ne donne pas de benzine perchlorée. Il se produit des grains cristallins blancs sublimables à une température élevée, très-peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans la benzine bouillante. Ce produit est désigné sous le nom de *perchlorodiphényle*, $C^{12}Cl^{10}$.

L'*azobenzide* $(C^6H^5)^2Az^2$, chauffée avec du chlorure d'iode, donne naissance à de la benzine perchlorée et dégage de l'azote, $(C^6H^5)^2Az^2 + 22Cl = 2C^6Cl^6 + Az^2 + 10HCl$. L'*aniline*, la *diphénylamine* $(C^6H^5)^2HAz$ et la *triphénylamine* produisent également de la benzine perchlorée et de l'azote.

Phénol, C^6H^6O. — On a préparé le perchlorophénol et on l'a traité par le chlorure d'iode à la température de 350°. Il s'est formé de la benzine perchlorée, de l'acide carbonique et probablement de l'oxychlorure de carbone.

Le *thymol* et le *camphre* fournissent C^6Cl^6, C^2Cl^6 et CCl^4.

L'auteur n'a pas obtenu avec le *pyrogallol*, $C^6H^6O^3$, de benzine perchlorée mais une quantité considérable de C^2Cl^6 et CCl^4.

Les substances aromatiques donnent avec le brome, d'après les expériences de M. Gessner (1), des produits analogues à ceux que fournit le chlore. La *benzine perbromée*, C^6Br^6, préparée comme la benzine perchlorée, cristallise en longues aiguilles, solubles dans la benzine, plus solubles dans l'essence de térébenthine. Ce composé, chauffé au rouge, à l'abri de l'air, ne se détruit pas.

Sur la propylbenzine normale et sur le propylphénol; par MM. Paternò et Spica (2). — Les auteurs ont obtenu la propylbenzine en faisant agir le chlorure de benzyle sur le zinc-éthyle. Le chlorure de benzyle employé dans leurs expériences avait été préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide benzoïque pur. Pour préparer la propylbenzine on fait tomber goutte à goutte le chlorure de benzyle sur le zinc-éthyle, légèrement chauffé, en employant dans chaque opération 60 grammes du premier et un peu plus du second. La réaction étant terminée, on ajoute de l'eau afin de décomposer le zinc-éthyle en excès; on traite par l'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde de zinc et l'on distille dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne une huile légère. Celle-ci est lavée, puis desséchée sur le chlorure de calcium fondu; elle bout entre 165 et 175°. Pour la purifier, on la met pendant plusieurs jours en contact avec le sodium et on la soumet à plusieurs distillations fractionnées. 450 grammes de chlorure de benzyle produisent environ 60 grammes de propylbenzine pure.

Trois analyses élémentaires de ce produit ont donné des nombres qui s'accordent avec ceux que la théorie indique pour la propylbenzine, carbone 90 et hydrogène 10.

La propylbenzine obtenue par ce procédé et après plusieurs distillations fractionnées, bout à la température de 156,5-158°,5 (corrigé) et a une densité de 0,881 à 0°.

Le *sulfacide* de la propylbenzine se prépare en traitant 50 grammes d'hydrocarbure par un mélange de 40 grammes d'acide sulfurique ordinaire et de 55 grammes d'acide sulfu-

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1876, p. 1505.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, 1877, p. 21.

rique de Nordhausen, on chauffe pendant dix minutes, on ajoute de l'eau et l'on neutralise la liqueur par le carbonate de baryte. Le *sel barytique* est séparé ensuite par des cristallisations fractionnées en deux produits isomères; l'un est anhydre et cristallise en lames onctueuses au toucher, l'autre contient $2H^2O$ et se présente sous la forme de cristaux microscopiques réunis en étoiles. Celui-ci est plus soluble que le premier. Ces deux sels ont été convertis en *sels plombiques* correspondant aux sels barytiques.

Propylphénol. — Les auteurs ont préparé le propylphénol, mais la petite quantité de matière dont ils pouvaient disposer ne leur a pas permis de faire une étude complète de ce composé. C'est une huile bouillant vers 230°, qu'on n'a pas obtenue cristallisée. Son dérivé méthylique bout à 210-215°.

Sur les composés aromatiques arséniés; par M. Michaelis (1). — L'auteur a montré dans une note précédente qu'en faisant réagir le chlorure d'arsenic sur le mercure-diphényle il se forme du *chlorure phénylarsénié*, $C^6H^5AsCl^2$. La réaction commence à la température ordinaire et il suffit de chauffer ensuite au bain-marie. Lorsque la réaction est terminée, on décante le liquide, et par des distillations fractionnées on sépare le chlorure phénylarsénié du chlorure d'arsenic.

Ce nouveau composé est un liquide incolore, peu fluide, bouillant de 252 à 255°, d'une odeur désagréable; il se colore en bleu au bout de quelque temps. Chauffé avec de la potasse, il donne du chlorure de potassium et un sel dont la composition paraît être représentée par la formule $C^6H^5As,2KO$.

Le chlorure phénylarsénié se combine directement avec le chlore et fournit un *tétrachlorure phénylarsénié*, $C^6H^5AsCl^4$. C'est un liquide jaune rouge que l'eau décompose en produisant l'acide *monophénylarsinique* $C^6H^5AsO(OH)^2$ qui, dissous dans l'eau bouillante, cristallise par le refroidissement en longues aiguilles fusibles à 168°.

Lorsqu'on prépare le composé $C^6H^5AsCl^2$ et qu'on le rectifie,

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1876, p. 1566.

il reste un liquide qui ne distille qu'à une température beaucoup plus élevée, c'est le *chlorure diphénylarsénié* $(C^6H^5)^2AsCl$. Ce composé est un liquide dense, bouillant à une température supérieure à celle du mercure. Il se combine avec deux atomes de chlore et fournit le *trichlorure diphénylarsénié* qui, en présence de l'eau, donne l'*acide diphénylarsinique* $(C^6H^5)^2AsO(OH)^2$. Celui-ci cristallise en fines aiguilles fusibles à 174°.

Sur les dérivés éthyliques de l'acide salicylique; par M. Göttig (1). — Si l'on traite la solution alcoolique d'acide salicylique par l'acide chlorhydrique gazeux et si l'on précipite par l'eau, on obtient le *salicylate monoéthylique*, $C^7H^5CO^3C^2H^5$. Cet éther est liquide et bout de 226 à 228°.

En chauffant pendant quelques heures à 160°, avec l'iodure d'éthyle, la combinaison potassique de l'éther monoéthylique, il se forme un autre éther, le *salicylate diéthylique* $C^7H^4O^3(C^2H^5)^2$. C'est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, bouillant de 160 à 165° et d'une densité de 1,1005. On peut l'obtenir également en chauffant à 160° un mélange de potasse, d'iodure d'éthyle et d'acide salicylique.

Nouvelles recherches sur la picrotoxine; par MM. Paternò et Oglialoro (2). — Les auteurs ont constaté par de nouvelles recherches que par l'action du brome sur la picrotoxine il se forme deux produits; l'un contient du brome et l'autre n'en renferme pas.

Dans diverses expériences on a fait tomber le brome goutte à goutte sur la picrotoxine en suspension dans l'éther bouillant. Pendant la réaction il se produit de l'acide bromhydrique, et si l'on emploie pour une molécule de picrotoxine deux molécules de brome, vers la fin le brome ne réagit plus et l'éther reste coloré même après quelques heures d'ébullition. Il se forme une substance pulvérulente d'un blanc jaunâtre que l'on recueille sur un filtre, qu'on lave avec de nouvel éther et qu'on

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1876, p. 1473.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, 1877, p. 193. Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV, p. 441.

laisse dessécher en l'exposant à l'air. Cette substance est un mélange de deux composés que l'on peut séparer au moyen de l'alcool bouillant. Par le refroidissement le produit bromuré cristallise, tandis que l'autre reste en solution. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante. On peut aussi séparer ces deux composés au moyen de l'eau bouillante dans laquelle le produit bromuré est presque insoluble.

Le composé bromuré purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, se présente sous la forme de petits prismes parfaitement transparents et incolores qui se décomposent entre 240 et 250° ; cinq analyses élémentaires ont donné des nombres qui conduisent à la formule $C^{15}H^{15}BrO^{6}$.

L'autre substance est beaucoup plus soluble dans l'alcool et soluble dans l'eau bouillante; elle cristallise en longues et fines aiguilles qui entrent en fusion à 246-248° en se décomposant. Elle présente les caractères des acides.

L'analyse a donné des résultats qui s'accordent avec la formule $C^{16}H^{18}O7$.

La constitution de ces deux composés, les relations qui les lient à la picrotoxine sont jusqu'ici complétement inconnues et les formules précédentes ne présentent aucun rapport simple avec la formule de la picrotoxine $C^{9}H^{10}O^{4}$. Cependant les deux nouveaux composés ont des relations étroites avec le corps que les auteurs ont désigné sous le nom de *picrotoxyde* $C^{15}H^{16}O^{6}$. En admettant cette formule, on trouve les rapports suivants :

Picrotoxyde.	$C^{15}H^{16}O^{6}$.
Monobromopicrotoxyde.	$C^{15}H^{15}BrO^{6}$.
Hydrate de picrotoxyde.	$C^{15}H^{16}O^{6} + H^{2}O = C^{15}H^{18}O^{7}$.

Sur un nitrodérivé de l'aldéhyde oxybenzoique; par M. Mazzara (1). — L'auteur a préparé l'aldéhyde oxybenzoïque par la méthode de Reimer et Tiemann et il l'a purifiée en la faisant cristalliser dans l'eau. Pour la transformer en nitrodérivé, il l'a chauffée avec environ une fois et demie son poids d'acide nitrique étendu de cinq fois son poids d'eau. On ob-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1877, p. 285.

tient ainsi une masse cristalline très-brune imprégnée d'une huile; on la recueille sur un filtre, on la presse entre des feuilles de papier, puis on la purifie par cristallisations répétées dans l'alcool en présence du noir animal. Le produit se présente alors sous la forme de longues aiguilles légèrement colorées en jaune, fusibles à 139-140°.5, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, très-peu solubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Elles se volatilisent difficilement dans la vapeur d'eau et sont peu sublimables par la fusion. La solution aqueuse produit, avec les sels ferriques, une coloration rougeâtre.

L'analyse élémentaire a donné des nombres qui sont représentés par la formule $C^7H^5AzO^4 = C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COH \\ AzO^2 \end{cases}$ de l'aldéhyde nitrooxybenzoïque.

Ce composé a les caractères d'un acide fort et décompose facilement les carbonates.

Le sel potassique $C^6H^3.COH.AzO^2OK + H^2O$ cristallise dans l'eau en magnifiques tables d'une couleur jaune d'or. Il perd son eau de cristallisation vers 70°.

Le sel d'argent $C^6H^3.COH.AzO^2.OAg$ se forme en précipitant la solution du sel potassique par le nitrate d'argent. Le précipité est jaune.

La solulion du sel potassique traitée par une solution de sulfate de cuivre donne un précipité verdâtre qui, après ébullition et filtration, laisse déposer par le refroidissement de l'aldéhyde nitrooxybenzoïque.

Sur la cyanamide; par MM. Fileti et Schiff (1). — Dans un travail sur la constitution de la cyanamide, les auteurs ont obtenu un produit d'addition de ce composé avec le chloral. La cyanamide employée avait été préparée en faisant agir l'ammoniaque sur le chlorure de cyanogène.

Si l'on ajoute au chloral anhydre une quantité équivalente de cyanamide, celle-ci se dissout complétement avec dégagement de chaleur; le mélange sirupeux ayant été abandonné à lui-même

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1877, p. 204.

pendant douze heures, il ne se forma aucun dépôt, mais chauffé au bain-marie bouillant, il se solidifia immédiatement et son volume augmenta d'une manière considérable. Cette substance est solide, légère, friable, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Lavée avec soin dans l'eau, puis desséchée, elle a fourni à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule $CAz^2H, C^2H^2OCl^3$. La formule de la cyanamide serait, suivant les auteurs, CAz, AzH^2.

Sur le nitrobenzoyle; par MM. Lippmann et Hawliczek (1). — Bertagnini pensait avoir obtenu l'aldéhyde nitrobenzoïque par l'action de l'acide nitrique sur l'acide benzoïque ; mais MM. Lippmann et Hawliczek ont constaté que ce moyen ne donne pas de dérivé nitré. Pour l'obtenir, il faut traiter l'acide benzoïque par un mélange d'un volume d'acide nitrique et de deux volumes d'acide sulfurique et reprendre par l'alcool la masse cristalline qui se forme afin de l'avoir pure. Ce composé cristallise en petites aiguilles fusibles à 58° et fournit, en l'oxydant, l'acide nitrobenzoïque.

Il se produit, en même temps que l'aldéhyde, une substance huileuse qu'on obtient difficilement à l'état de pureté au moyen du bisulfite de soude pour séparer l'aldéhyde, puis par l'éther. La solution éthérée, évaporée, puis desséchée à 110°, donne un liquide huileux, dense, insoluble dans l'eau, qui a la même composition que l'aldéhyde nitrobenzoïque. Sous l'influence des oxydants, cette substance donne de l'acide benzoïque et de l'acide nitrique. Les auteurs la considèrent donc comme du *nitrobenzoyle* $C^7H^5AzO^3$. Sa formule rationnelle serait $C^6H^5C(AzO^2)O$.

Poggiale.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1876, p. 1463.

Le Gérant : Georges MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

Fixation de l'azote sur les matières organiques et formation de l'ozone sous l'influence des faibles tensions électriques; par M. BERTHELOT.

En publiant mes dernières expériences sur les réactions chimiques produites par l'électricité de tension (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXV, p. 87), j'ai annoncé que je poursuivais de nouveaux essais, exécutés avec une pile, *sans fermer le circuit*, et dans des conditions telles que tout se réduisait à l'établissement d'une différence constante de potentiel entre les deux armatures : cette différence était mesurée par la force électromotrice de cinq éléments Leclanché (sept Daniell environ) dans la plupart des essais que je vais décrire. Chacun des essais a duré huit à neuf mois consécutifs. J'ai dû renoncer à l'emploi des armatures métalliques, à cause des réactions spéciales qu'elles déterminent, et je me suis astreint à placer les gaz dans l'espace annulaire qui sépare deux tubes de verre concentriques, soudés l'un à l'autre par leur partie supérieure. Le tube intérieur est ouvert et rempli d'acide sulfurique étendu, le tube extérieur est fermé à la lampe et plongé dans une éprouvette contenant le même acide; les gaz et autres corps ont été introduits à l'avance dans l'espace annulaire, à l'aide de tubulures que l'on a refermées ensuite à la lampe. Le pôle positif de la pile est mis en communication avec le liquide acide du tube intérieur qui joue le rôle d'armature, et le pôle négatif avec le liquide acide de l'éprouvette, qui joue le rôle d'une seconde armature, séparée de la première par deux épaisseurs de verre et par celle de la couche gazeuse interposée. Celle-ci est enfermée dans un espace complétement clos par des soudures de verre.

Voici les résultats observés dans ces conditions :

1° *Formation de l'ozone.* — J'ai constaté la formation de l'ozone par quatre réactions distinctes, savoir :

a. La transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique. 5 centimètres cubes d'une dissolution titrée du premier corps, dissous dans une solution étendue d'acide chlorhy-

drique, ont absorbé $0^{mgr},13$ d'oxygène, sur 50 milligrammes environ contenus dans les tubes; ce qui répond à près d'un centième d'oxygène changé en ozone. Avec les témoins disposés simultanément, l'absorption a été trouvée absolument nulle; le procédé de dosage employé permettait de répondre de 0,02 d'oxygène. Ces nombres montrent quel est l'ordre de grandeur de la réaction.

b. La transformation de l'iodure de potassium en iodate de potasse. Un décigramme d'iodure, dissous dans un demi-centimètre d'eau, a fourni une dose d'iodate de potasse, capable de précipiter le chlorure de baryum, le précipité étant cristallin, insoluble dans l'acide acétique, soluble avec coloration de la liqueur dans l'acide chlorhydrique, etc. Le témoin n'a pas fourni d'iodate.

c. L'union des gaz sulfureux et oxygène secs. Cette union, qui n'a pas lieu directement à la température ordinaire, d'après mes essais, donne au contraire lieu à une proportion sensible d'acide sulfurique anhydre, lorsque le mélange est soumis à l'influence électrique dans l'intervalle annulaire des deux tubes de verre décrits précédemment.

d. La formation du bioxyde d'argent en petite quantité par la réaction de l'oxygène humide sur une lame d'argent placée dans le même espace concentrique. Cette réaction n'a pas lieu en dehors de l'influence électrique, comme je m'en suis assuré à l'aide de tubes témoins. Son étude présente une cause d'erreur qu'il est essentiel de signaler : c'est la formation de taches noires de sulfure d'argent, produites aux dépens d'un peu de sulfure alcalin contenu dans le verre. On l'évite autant que possible en lavant à l'avance les tubes à l'aide d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à absence de réaction acide. Malgré toutes les précautions, on observe parfois la formation simultanée du sulfure d'argent sur un point et du bioxyde d'argent sur un autre. Mais on les distingue aisément à l'aide d'une solution concentrée d'hyposulfite de soude, qui dissout à froid le bioxyde d'argent sans agir sur le sulfure; ce dernier, au contraire, se dissout dans l'acide chlorhydrique saturé, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La formation du bioxyde d'argent dans ces conditions est d'autant plus concluante qu'elle ne peut commencer à se produire, si ce n'est lorsque les traces de sulfures alcalins contenus dans le verre (ou formés pendant qu'on l'a travaillé à la lampe), et capables d'émettre des vapeurs hydrosulfurées sous l'influence de l'eau, ont été complétement détruites par l'oxygène. Le sulfure d'argent doit absorber aussi pour son propre compte une portion de l'ozone; ce qui restreint encore la formation du bioxyde d'argent. Cependant il restait assez d'ozone pour que la production du bioxyde d'argent n'ait pas paru douteuse.

Ces détails minutieux m'ont paru nécessaires pour bien préciser le caractère des phénomènes. On voit qu'il s'agit, dans tous les cas, de très-petites quantités d'ozone : on ne saurait s'attendre à un autre résultat; car, si de faibles tensions électriques déterminaient la formation d'une quantité d'ozone considérable, l'oxygène contenu dans l'atmosphère, où se développent incessamment des tensions électriques comparables à celles de mes expériences, cet oxygène, dis-je, ne tarderait pas à détruire toutes les substances organiques et autres matières oxydables répandues à la surface de la terre (1).

Observons, en outre, que les diverses réactions oxydantes que je viens de signaler nous fournissent, non pas la mesure de la quantité absolue d'ozone formé dans un temps donné, mais seulement la mesure de la différence qui existe entre l'excès d'ozone formé sur l'ozone détruit spontanément dans un temps donné, et la quantité de ce même ozone absorbé pendant le même temps par l'acide arsénieux, l'argent ou l'iodure de potassium, aucune de ces réactions n'étant instantanée.

2° *Fixation de l'azote sur les composés organiques.* — J'ai également observé la fixation de l'azote sur divers composés organiques, sous l'influence de cinq éléments Leclanché, formant une pile dont le circuit n'était pas fermé. Quelques-unes de mes expériences ont été faites dans des conditions quantita-

---

(1) A chaque mètre carré de la surface terrestre répond un poids d'oxygène capable de brûler environ 900 kilogrammes de carbone.

tives, de façon à mesurer les poids d'azote absorbés dans un temps donné.

A cette fin, j'ai posé sur la moitié de la surface extérieure d'un grand cylindre de verre mince, terminé par une calotte sphérique, une feuille de papier Berzelius, pesée à l'avance et mouillée avec de l'eau pure. L'autre moitié a été enduite avec une solution sirupeuse, titrée et pesée, de dextrine, dans des conditions qui permettaient de connaître exactement le poids de la dextrine sèche employée. La surface intérieure du cylindre avait été recouverte à l'avance avec une feuille d'étain (armature interne).

Ce cylindre a été posé sur une plaque de verre enduite de gomme laque.

Puis on l'a recouvert avec un cylindre de verre mince, concentrique, aussi rapproché que possible, dont la surface intérieure était libre et la surface extérieure revêtue avec une feuille d'étain (armature externe).

Le système des deux cylindres a été recouvert d'une cloche, pour éviter la poussière. L'armature interne a été mise en communication avec le pôle positif d'une pile formée de cinq éléments Leclanché; l'armature externe, avec le pôle négatif; de telle façon qu'il existait une différence de potentiel constante entre les deux armatures d'étain séparées par les deux épaisseurs de verre, par la lame d'air interposée, enfin par le papier ou la dextrine appliqués sur l'un des cylindres.

J'ai dosé l'azote dans le papier et dans la dextrine (en opérant sur 2 grammes de matière sèche) avant l'expérience; ce qui a fourni sur 1,000 parties :

Papier.	0,10
Dextrine.	0,12

Au bout d'un mois (novembre), ayant opéré d'abord avec un seul élément Leclanché, j'ai trouvé :

Papier.	0,10
Dextrine.	0,17

Il s'était développé des moisissures.

La variation étant nulle pour le papier, très-faible pour la dextrine, j'ai poursuivi avec cinq éléments Leclanché, pendant

sept mois, la température extérieure s'étant élevée peu à peu jusqu'à atteindre par moments 30°.

On a encore observé des moisissures.

Au bout de ce temps j'ai trouvé en azote, sur 1,000 parties :

Papier.	0,45
Dextrine.	1,92

L'intervalle des deux cylindres était d'environ 3 à 4 millimètres.

Un autre essai, poursuivi simultanément avec un intervalle à peu près triple entre deux autres cylindres, a fourni en azote, sur 1,000 parties :

Papier.	0,30
Dextrine.	1,14

Toutes ces analyses concourent à établir qu'il y a fixation d'azote sur le papier et sur la dextrine, c'est-à-dire sur les principes immédiats non azotés des végétaux, sous l'influence de tensions électriques excessivement faibles. Les effets sont provoqués par la différence de potentiel existant entre les deux pôles d'une pile formée par cinq éléments Leclanché, différence tout à fait comparable à celle de l'électricité atmosphérique agissant à de petites distances du sol.

L'influence des moisissures observées dans le cours des expériences ne saurait être invoquée, car M. Boussingault a démontré, par des analyses très-précises, que ces végétaux ne possèdent pas la propriété de fixer l'azote atmosphérique.

La lumière ne jouait aucun rôle dans les essais précédents, où la fixation de l'azote s'effectue au sein d'une obscurité absolue. D'autres essais, exécutés dans des espaces transparents, ont montré que la lumière n'entrave pas d'ailleurs la fixation électrique de l'azote. Insistons d'abord sur le mécanisme physique en vertu duquel de tels effets, c'est-à-dire la fixation lente de l'azote et la formation lente de l'ozone, se trouvent accomplis.

Dans mes expériences, on peut concevoir les effets observés, en admettant que la différence du potentiel qui existe entre les deux armatures détermine l'orientation des molécules du gaz

interposé : phénomène que l'on pourrait assimiler à l'électrisation du gaz.

Dans certaines de ces expériences, telles que la formation de l'ozone, formation endothermique d'après les mesures que j'ai publiées, il y a consommation d'énergie : cette énergie est fournie probablement par la pile, c'est-à-dire qu'il doit s produire un flux électrique très-lent, destiné à maintenir l'orientation des molécules gazeuses. Cependant on n'observe pas ici d'effets qui soient strictement comparables au courant voltaïque et aux électrolyses qui l'accompagnent.

Revenons maintenant sur les applications que ces études peuvent offrir dans l'application des phénomènes observés en agriculture.

Les réactions que je viens de décrire sont, je le répète, déterminées par des tensions électriques très-faibles et d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à celui de l'électricité atmosphérique, ainsi qu'il résulte des mesures publiées par M. Mascart et par divers autres expérimentateurs. Je rappellerai encore que j'ai établi précisément qu'il y a fixation d'azote sur les matières organiques sous la seule influence de l'électricité atmosphérique.

Ces actions ne sauraient être d'ailleurs que très-limitées; autrement les matières humiques du sol devraient s'enrichir rapidement en azote : tandis que la régénération des matières azotées naturelles, épuisées par la culture, est, au contraire, comme on le sait, excessivement lente.

Cependant elle est incontestable; car on ne saurait expliquer autrement la fertilité indéfinie des sols qui ne reçoivent aucun engrais, tels que les prairies des hautes montagnes, étudiées par M. Truchot en Auvergne. Je rappellerai, en outre, que MM. Lawes et Gilbert, dans leurs célèbres expériences agricoles de Rothamsted, arrivent à cette conclusion : que l'azote de certaines récoltes de légumineuses surpasse la somme de l'azote contenu dans la semence, dans le sól, dans les engrais, même en y ajoutant l'azote fourni par l'atmosphère sous les formes connues d'azotates et de sels ammoniacaux : résultat d'autant plus remarquable qu'une portion de l'azote combiné s'élimine d'autre part en nature pendant les transformations

naturelles des produits végétaux. Les auteurs en ont conclu qu'il devait exister dans la végétation quelque source d'azote, demeurée jusqu'à présent inconnue. C'est précisément cette source inconnue d'azote qui me paraît indiquée dans mes expériences sur les réactions chimiques provoquées par l'électricité à faible tension, et spécialement par l'électricité atmosphérique.

Comparons encore les données quantitatives de mes expériences à la richesse en azote des tissus et organes végétaux qui se renouvellent chaque année. Les feuilles des arbres renferment environ 8 millièmes d'azote; la paille de froment. 3 millièmes à peu près. Or l'azote fixé sur la dextrine dans mes essais, au bout de huit mois, s'élevait à 2 millièmes environ, c'est-à-dire qu'il s'était formé une matière azotée d'une richesse à peu près comparable à celle des tissus herbacés, que la végétation produit dans le même espace de temps.

On voit que les questions soulevées par ces expériences au point de vue physique, chimique, physiologique sont d'une étendue presque illimitée.

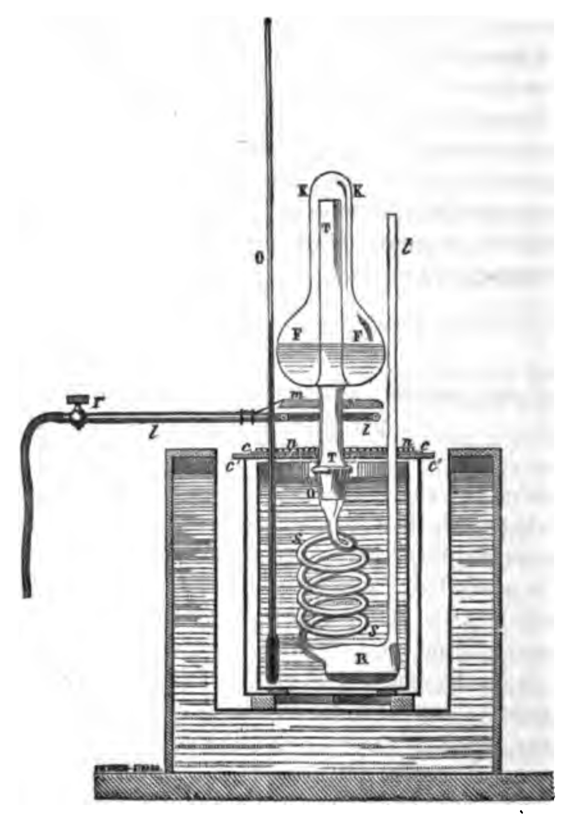
Appareil pour mesurer la chaleur de vaporisation des liquides; par M. Berthelot.

Lorsqu'on cherche à mesurer la chaleur de vaporisation d'un liquide, la principale difficulté consiste à transmettre la vapeur sèche, c'est-à-dire ne renfermant pas de gouttelettes liquides, depuis le générateur jusqu'au calorimètre, sans condensation intermédiaire : de là les doubles enveloppes et les systèmes protecteurs plus ou moins compliqués employés dans les expériences de M. Regnault, ainsi que la nécessité d'opérer sur de très-grandes masses de matières, afin de réduire les corrections et de leur donner plus de certitude. J'ai imaginé un appareil beaucoup plus simple, qui permet de remplir cette condition avec rigueur, tout en opérant sur des quantités de matières limitées, dans mon calorimètre ordinaire, en écartant les causes d'erreur dues aux communications métalliques, et en rédui-

sant à une très-petite valeur la correction du réchauffement.

La figure ci-dessous représente l'appareil disposé et prêt à fonctionner.

FF est une fiole de 100 centimètres cubes environ, dont le col KK est fermé à la lampe, et dont le centre est traversé par un large tube vertical TT soudé, lequel descend à 35 ou 40 millimètres plus bas; il s'ajuste avec un serpentin OSSR, plongé dans mon calorimètre d'un litre. Le tout a été construit par M. Alvergniat, dont l'habileté est bien connue de l'Académie.



Entre la fiole et le calorimètre se trouvent, de bas en haut: 1° une feuille mince de carton c et une plaque de bois c', ser-

vant d'écrans, percées pour le passage presque à frottement du tube T; 2° une toile métallique *n*; 3° une lampe circulaire *ll*, interrompue sur une portion de sa circonférence pour le passage de T; 4° une toile métallique *m*.

Voici comment on procède : la fiole étant pesée à l'avance, seule, puis avec le liquide, et la lampe allumée; dans une première période destinée à élever la température du liquide, on note la marche du thermomètre calorimétrique.

La seconde période est celle de la distillation, qui dure de deux à quatre minutes, en déterminant une élévation de 3 à 4° dans l'eau du calorimètre; ce dernier renfermant 800 à 900 grammes d'eau, et le poids du liquide organique volatilisé s'élevant à 20 ou 30 grammes dans la plupart des cas. On éteint alors le feu, on enlève la fiole, on la bouche, on la laisse refroidir, on la pèse : ce qui donne le poids exact du liquide vaporisé.

D'autre part, on continue à suivre la marche du thermomètre pendant une troisième période, jusqu'à ce qu'elle soit devenue régulière, c'est-à-dire concordante avec le refroidissement (préalablement étudié) du calorimètre rempli simplement avec le même poids d'eau à la même température.

On possède alors les données nécessaires pour calculer la chaleur totale cédée par la vapeur depuis le point d'ébullition jusqu'à la température ordinaire; la chaleur spécifique étant connue par d'autres essais, on en déduit la chaleur de vaporisation.

J'ai trouvé ainsi, pour la chaleur totale cédée par la vapeur d'eau ($p = 8^{gr},24$; $6^{gr},86$; $7^{gr},08$), entre 100° et zéro, les nombres

635,2 ; 637,2 ; 636,2 ; moyenne : 636,2.

M. Regnault a donné 636,6.

Cet appareil m'a servi pour mesurer les chaleurs de vaporisation des acides acétiques anhydre et monohydraté, de l'acide azotique monohydraté, du chloral et de son hydrate, etc., nombres que j'ai publiés il y a quelques mois.

Formation de l'allylène aux dépens de l'anhydride bromocitrapyrotartrique; par M. Edme Bourgoin.

Lorsque l'on dissout l'anhydride bromocitrapyrotartrique dans l'eau et que l'on sature la solution par l'ammoniaque, le nitrate d'argent donne lieu à un précipité qui disparaît par l'agitation, mais qui devient stable et très-abondant sous l'influence d'un excès de réactif. Ce sel, délayé dans l'eau, s'altère facilement, noircit bientôt à l'ébullition.

J'ai étudié de plus près cette altération en opérant en vase clos pendant quelques heures à la température de 130°. A l'ouverture des tubes, il se dégage une grande quantité de gaz. Ce gaz, privé de l'acide carbonique qu'il contient, brûle avec une flamme blanche très-éclairante; son odeur est forte, comme alliacée. Il est entièrement absorbable par le brome. Traité par le protochlorure de cuivre ammoniacal, il donne un précipité jaune, caractéristique. Ce gaz est donc de l'allylène.

Voici maintenant l'analyse du mélange gazeux :

Gaz.	191	$C^2O^4 = 181,5$.
Après l'action de la potasse.	9,5	
— du protochlorure de cuivre ammoniacal.	1,5	$C^6H^4 = 8$.

D'où l'on déduit :

Acide carbonique.	95,8
Allylène.	4,2

L'anhydride bromocitraconique de M. Kékulé, traité de la même manière, fournit également de l'allylène.

On remarquera que le bromocitrapyrotartrate d'argent acide renferme précisément les éléments du bromure d'argent, de l'acide carbonique et de l'allylène :

$$C^{10}H^4AgBrO^8 = AgBr + 2C^2O^4 + C^6H^4.$$

J'ai repris l'expérience avec ce sel acide. Lorsque l'on chauffe à 110° pendant une quinzaine d'heures sa solution aqueuse parfaitement limpide, il ne se produit qu'une petite quantité de gaz qui est un mélange d'acide carbonique et d'al-

lylène. Au fond de chaque tube, on trouve un dépôt de bromure d'argent, surmonté d'un liquide incolore contenant un nouvel acide organique que j'étudie en ce moment.

Recherches sur la constitution physique du globule sanguin; par M. A. Béchamp.

Malgré de nombreuses tentatives, on n'a pas encore la démonstration topique de l'existence séparée d'une membrane dans le globule sanguin. Cependant cette membrane peut être aussi facilement mise en évidence que celle du jaune des œufs d'oiseau ou des cellules les mieux caractérisées; j'ajoute que cette démonstration a une haute importance physiologique.

Le moyen qui m'a permis de mettre en évidence, dans de nombreux exemples, la membrane d'enveloppe des globules rouges, consiste à nourrir ces globules dans de la fécule soluble; à rendre ainsi la membrane plus résistante à l'action de l'eau et plus visible à la fois, tout en lui conservant ses propriétés osmotiques.

J'ai opéré sur du sang de chien, de bœuf, de cobaye, de canard, de poule, de pigeon et de grenouille.

Sang de canard. — Je vais décrire, avec quelque détail, ce que j'ai observé sur les globules rouges du sang de canard domestique. Ce sang, défibriné ou non, est mêlé avec un volume égal au sien d'une solution, créosotée à dose non coagulante, de fécule soluble. Cette solution doit contenir 10 à 15 pour 100 de fécule soluble. Le mélange étant fait, voici ce que l'on observe :

La préparation, examinée aussitôt, laisse apercevoir les globules avec leur forme et leur renflement habituel; si l'on y ajoute 2 à 3 volumes d'eau, les globules disparaissent. Avec un peu d'attention, on remarque que la première impression de l'eau est de faire apparaître les globules sous une forme qui approche de plus en plus de la sphère, ce qui témoigne déjà que l'enveloppe est douée d'une certaine extensibilité. Le noyau se distingue à peine.

Après vingt-quatre heures, le mélange est encore rutilant;

les globules ont conservé l'aspect normal; déjà ils résistent mieux à l'action de l'eau, et il semble, quand on les y fait arriver, qu'ils se déforment plus lentement.

Après quatre jours, les globules ont conservé leur forme générale; il n'y a un peu d'altération que quand on les regarde de champ : alors le renflement paraît moins prononcé, ils sont plus uniformément convexes. Les noyaux sont devenus plus distincts, mais semblent occuper toute l'étendue du globule placé à plat, sauf une étroite zone qui le sépare de la paroi de l'utricule. On peut ajouter successivement 2, 3, 4, 6, 8 volumes d'eau, sans que les globules disparaissent; ils se déforment seulement; l'ellipse paraît moins allongée, le petit diamètre a augmenté, le grand a diminué : beaucoup de globules finissent par affecter une forme-limite qui est la sphère. Après l'action de l'eau, les noyaux sont très-apparents. Si, au lieu d'eau, on emploie une solution de fécule soluble pour délayer la préparation, les mêmes phénomènes s'observent, mais les globules gonflés affectent plus exactement la forme de l'ellipsoïde.

Après six et huit jours, le mélange a pris une teinte rouge violacé. Les globules sont encore intacts en apparence; le noyau y est seulement plus visible. Par l'addition de 3, 4, 5 volumes d'eau, les globules se gonflent et pâlissent; le noyau devient très-apparent dans l'enveloppe pâlie. Si l'on remue la préparation, on voit le noyau se mouvoir dans l'utricule, comme un mobile dans un milieu un peu moins dense que lui; on l'y voit prendre toutes les positions possibles dans la cavité du globule qui roule, et pendant le repos il tombe sur la paroi la plus déclive. Rien ne représente mieux le phénomène qu'un œuf se mouvant dans un vase sphérique d'un litre et rempli d'eau; c'est aussi sensiblement le rapport qui existe entre le volume du noyau et celui de la cavité du globule en ce moment.

Après vingt-trois jours, les globules ont gardé la forme ovale; ils sont plus pâles. Par l'addition de l'eau, la pâleur des globules augmente, et leur forme tend vers la sphère. L'ensemble des phénomènes précédemment décrits sont aussi accentués que possible; en outre, pendant le mouvement de

translation des globules, on voit l'enveloppe se plissant et s'enroulant autour du noyau, puis se déroulant pour s'enrouler encore. Le mélange a été jeté sur un filtre; le liquide filtré est limpide, rouge brun. Les globules y ont été lavés successivement avec une solution de fécule soluble, et à l'eau ; ils sont alors presque décolorés et brun pâle, vus en masse au microscope; ils sont seulement visibles par leur noyau; mais si l'on ajoute de la teinture d'iode à la préparation des globules lavés, la cellule et le noyau se teignent en jaune et l'on distingue bien la membrane utriculaire plissée autour du noyau. Cependant plusieurs noyaux paraissent devenus libres, ayant conservé leur forme ovale. Les globules lavés ne se teignent ni par le carmin ammoniacal, ni par le picrocarminate.

En faisant varier les proportions de solution de fécule soluble, sa concentration et la quantité de sang, on peut observer souvent des faits intéressants. C'est ainsi qu'il m'est arrivé de voir disparaître le noyau et à sa place un grand nombre de granulations moléculaires se mouvant dans l'intérieur de l'utricule dont la membrane se plissait. Cela donne à penser que le noyau des cellules, comme certaines cellules elles-mêmes, sont capables, par régression, de revenir aux microzymas générateurs.

Sang de poule, de pigeon et de grenouille. — Leurs globules se comportent comme ceux du canard. Mais il faut, pour le sang de poule, un peu plus d'attention pour bien distinguer l'enveloppe; évidemment, la membrane de ces globules est plus délicate.

Sang de chien, de bœuf, de cobaye. — Au bout d'un temps relativement court, leurs globules deviennent absolument réfractaires à l'eau. Les globules, après l'action d'un très-grand volume d'eau, apparaissent décolorés, tantôt sous la forme d'une vésicule aplatie qui se replie sur elle-même en se mouvant, tantôt sous la forme de petites vessies qui roulent dans le liquide ambiant.

Ces exemples me paraissent suffisamment nombreux pour permettre d'affirmer que les globules sanguins sont bien réellement constitués comme tous les éléments cellulaires parfaits, qui remplissent d'importantes fonctions dans les phénomènes

de la vie de nutrition. Plusieurs phénomènes s'expliquent aisément par sa présence. Je n'en citerai qu'un. On sait que le sérum du sang ou le plasma est riche en soude, le globule en potasse. Si, grâce à l'enveloppe, l'hématie est le siége d'un mouvement d'osmose nécessaire à la vie, ce partage s'explique : la nature spéciale de la membrane s'oppose à l'échange osmotique et à l'équilibre. Tant que l'enveloppe garde ses propriétés, c'est-à-dire est vivante, rien ne sort du globule et n'y pénètre que ce qu'elle laisse passer.

J'ajoute que, durant ces longues expériences, il m'est arrivé, en variant les milieux, de voir les globules sanguins se résoudre en granulations moléculaires ; de plus, même en n'employant pas la créosote ou l'acide phénique et en n'évitant pas le contact de l'air atmosphérique, il est rare de voir apparaître les bactéries, et le sang ne se putréfie pas.

Sur la réforme de quelques procédés d'analyse usités dans les laboratoires des stations agricoles et des observatoires de météorologie (deuxième mémoire : *Acidimétrie*); par M. Aug. HOUZEAU.

La méthode ammonimétrique directe, que j'ai publiée dernièrement (1), exigeant parfois l'usage de liqueurs acides titrées d'une très-grande dilution, il était nécessaire, pour conserver à la méthode toute sa précision, de disposer de moyens également très-simples de contrôle pour vérifier la composition de ces liqueurs acides titrées.

Plusieurs causes, en effet, concourent à modifier la valeur quantitative de ces liqueurs : l'évaporation, un long séjour dans les flacons en verre pouvant fournir de l'alcali, l'emploi pour leur préparation d'eaux distillées plus ou moins ammoniacales, souvent aussi l'incertitude de la composition des acides employés (acide sulfurique bouilli, acide oxalique cristallisé).

Déjà, au temps où je travaillais dans le laboratoire de

(1) Voir ce recueil, t. XXVI, p. 250.

M. Peligot, cet éminent chimiste se préoccupait d'un moyen de vérification de l'acide titré, usité dans sa méthode de dosage de l'azote; nous employions le massicot; plus tard d'autres chimistes ont préconisé le carbonate de soude pur, le chlorure de baryum, etc., etc.

Mais ces derniers moyens, bien que donnant entre des mains habiles des résultats assez satisfaisants, ne sauraient être appliqués avec avantage à la vérification des liqueurs acides très-faibles, comme celles que j'emploie dans mes recherches de météorologie. Un centimètre cube de ces liqueurs ne contient souvent pas même $\frac{1}{10}$ de milligramme d'acide sulfurique.

Voilà pourquoi je substitue à ces moyens l'usage d'un alcali caustique qui ne saurait jamais confondre dans une liqueur titrée l'acide libre avec les sels qu'ont pu former l'ammoniaque des eaux ou l'alcalinité du verre. L'alcali caustique auquel je donne la préférence est l'ammoniaque, dont la préparation est des plus simples et qui est même, contrairement à ce qui a lieu pour les alcalis, beaucoup plus facile à obtenir à l'état pur qu'à l'état impur. On sait d'ailleurs que ses principaux sels, comme le chlorhydrate et le sulfate, ont une composition bien définie et se trouvent partout.

Ma méthode acidimétrique est donc basée sur la propriété qu'ont les sels ammoniacaux d'abandonner la totalité de leur base volatile sous l'influence d'un excès d'alcali fixe : potasse, soude, chaux, etc.

Le poids de l'ammoniaque qui sert à neutraliser l'acide de la liqueur titrée, se déduit du poids connu du sel ammoniac qui l'a fourni. Ainsi : 3,15AzH^3, HCl dégagent 1AzH^3; quant au mode opératoire, j'en préconise trois qui donnent de bons résultats. Leur choix ne sera le plus souvent subordonné qu'à l'aptitude de l'opérateur ou aux ressources que présentera le cabinet de chimie de la station agricole ou de l'observatoire.

Premier mode opératoire. — Dans un ballon ou une fiole à fond plat, d'une capacité de 1,500 centimètres cubes, et mis en communication avec un serpentin entouré d'eau froide, on introduit un litre d'eau pure, puis une quantité connue de sel ammoniacal dont la teneur en alcali volatil peut varier de

5 à 50 milligrammes et finalement environ $0^{gr},2$ de potasse calcinée.

On chauffe de manière à recueillir en moins d'*une heure et demie* 500 centimètres cubes d'eau distillée ammoniacale. Cette eau contient la totalité de l'ammoniaque du sel employé et constitue une liqueur alcaline titrée, parfaitement exacte, avec laquelle on vérifie et détermine au besoin le titre des acides. Exemples :

	I. mgr.	II. mgr.	III. mgr.
Ammoniaque mise à l'état de sel dans 1 litre d'eau.	6,0	25,0	50,0
Ammoniaque recueillie dans 500 centimètres cubes condensés.	5,9	24,8	49,2

Ces expériences confirment entièrement les données sur lesquelles M. Boussingault a établi, il y a vingt-cinq ans, une excellente méthode de dosage de l'ammoniaque dans les eaux.

Deuxième mode opératoire. — Celui-ci est encore plus élémentaire; il consiste à prendre un cristallisoir en verre, à large surface, d'une capacité maximum d'environ 1,300 centimètres cubes, à bords rodés, s'adaptant à un morceau de vitre ou de glace également rodé. On verse dans ce cristallisoir un litre d'eau pure; et dans une petite capsule de porcelaine qu'on laisse flotter à la surface du liquide, on dépose, sous forme de dissolution titrée, $0^{gr},032$ de chlorhydrate d'ammoniaque pure, représentant $0^{g},010$ d'ammoniaque. On y ajoute un fragment de potasse et l'on ferme rapidement avec la plaque de verre le cristallisoir dont les bords sont légèrement enduits de suif.

On abandonne l'appareil dans un coin du laboratoire après avoir déposé dessus une bouteille d'eau ou tout objet lourd pour assurer la fermeture du vase. Au bout de soixante-huit heures, on a une solution ammoniacale exactement titrée dont $1^{cc} = 0^{mgr},01$ AzH^3 épuivalant à $0^{mgr},0,235$ SO^3. Exemple :

	mgr.
Ammoniaque mise à l'état de sel..	10,0
Ammoniaque condensée dans 1 litre d'eau pure.	9,7

D'où 1 centimètre cube de la solution ammoniacale $= 0^{mgr},0097$ AzH^3.

Détermination du titre acidimétrique. — On verse dans un verre un volume exactement mesuré de la solution ammoniacale titrée (5, 10, 20, 50 ou 100 centimètres cubes, selon l'état de concentration de la liqueur acide à vérifier), qu'on colore très-faiblement avec du tournesol rouge vineux stable ou de la cochenille, quand on a à redouter la présence de l'acide carbonique dans l'eau alcaline; puis, à l'aide d'une burette, on fait tomber goutte à goutte l'acide jusqu'à l'apparition des teintes caractéristiques.

Le volume de la liqueur acide employée contient une quantité d'acide (SO^3 ou C^2O^3) équivalente au poids de AzH^3 contenu dans la solution ammoniacale mesurée.

Premier exemple. — A. *Solution ammoniacale titrée,* obtenue en décomposant 0gr,0788 de chlorhydrate d'ammoniaque par dissous dans 1 litre d'eau et recueillant 500 centimètres cubes (*premier mode opératoire*). 1 centimètre cube de la solution titrée renferme 0mgr,05 AzH^3.

B. *Liqueur acide* préparée exactement avec :

Acide sulfurique bouilli. . .	0gr,293 = 0gr,2353 SO^3
Eau pure.	1 litre à + 18°

C. *Vérification du titre de l'acide :*

Solution ammoniacale A mesurée.	10cc
Liqueur acide B employée.	4cc,95

Conclusion :

4cc,95 liqueur acide = 0mgr,5 AzH^3 équivalant à. . . .	1mgr,1765 SO^3
D'où 1 centimètre cube de la liqueur acide contient :	
D'après la préparation B : 0mgr,235 SO^3 équivalant à. .	0mgr,100 AzH^3
D'après la vérification C : 0mgr,238 SO^3 équivalant à. .	0mgr,101 AzH^3

Deuxième exemple — Résultat analogue avec la solution ammoniacale obtenue à froid (*deuxième mode opératoire*).

Troisième mode opératoire. — Il est principalement applicable à la vérification des liqueurs acides concentrées. C'est un procédé mixte qui tient du précédent et de la méthode décrite par M. Schlœsing (absorption par l'acide titré de l'ammoniaque dégagée à froid). Le cristallisoir est remplacé par un simple verre à boire.

Du maintien des températures constantes;
par M. A. d'Arsonval.

Le moyen le plus généralement employé pour maintenir une enceinte à température constante consiste à plonger cette enceinte dans un bain liquide, l'environnant de toutes parts et l'isolant ainsi du milieu ambiant. On a, de cette manière, suivant la très-juste expression de M. Schlœsing, un *volant de chaleur*, c'est-à-dire une masse liquide dont la température ne peut être sensiblement influencée par une cause de refroidissement momentané. Pour maintenir la température de cette masse, on plonge dans son intérieur un gros thermomètre, dont on fait servir la colonne ascendante à régler le débit du gaz allant au brûleur. L'idée de cet instrument appartient à Bunsen, mais il n'est devenu un appareil de précision qu'entre les mains de M. Schlœsing, et plus récemmeut de M. Raulin.

Ce mode de réglage est sujet à deux causes d'erreur : 1° Le thermomètre ne règle la température que pour l'espace limité où il plonge, de sorte que, si le bain d'eau est très-grand, ses diverses parties peuvent être à des températures fort différentes. 2° La transmission de la chaleur au régulateur n'a pas lieu immédiatement, puisque le gaz chauffe le bain, qui, à son tour, échauffe le régulateur; ce retard est très-sensible, si l'on se sert d'un liquide régulateur autre que le mercure. Pour toutes ces causes, les régulateurs les plus parfaits ne peuvent donner, dans la pratique, plus de $\frac{1}{4}$ de degré d'approximation. C'est ce que j'appelle les *régulateurs indirects.*

J'ai supprimé, du même coup, ces deux causes d'erreur, au moyen d'appareils que je nomme, par opposition, des *régulateurs directs*, et dont le principe consiste à prendre, comme corps dilatable servant de régulateur, *le volant de chaleur lui-même.*

Une étuve de mon système se compose donc de deux vases cylindro-coniques concentriques. Le cylindre intérieur, ouvert par le haut, constitue la cavité de l'étuve; le bain d'eau étant

dans l'espace concentrique, sa dilatation agit, en se totalisant, sur une membrane de caoutchouc qui règle le passage du gaz comme dans le régulateur Schlœsing. L'étuve représente ainsi un gigantesque thermomètre creux, dont la cavité constitue l'enceinte où l'on veut maintenir la température constante. Outre la suppression des deux causes d'erreur susmentionnées, cette disposition éloigne l'emploi du mercure, si fatal aux étuves en cuivre rouge ; elle présente, en outre, l'avantage d'augmenter la sensibilité de l'appareil avec sa grandeur, puisque l'on totalise les dilatations. Cette sensibilité peut être presque indéfinie.

Prenons un exemple : l'étuve que j'ai au Collége de France contient 20 litres d'eau, $\frac{1}{20}$ de centimètre cube suffit pour faire passer le gaz du débit minimum au débit maximum. On peut admettre que le quart suffit à compenser les causes de refroidissement, soit, en nombre rond $\frac{1}{50}$ de centimètre cube. Or, pour 1°, ce volume d'eau se dilate environ de 3 à 4 centimètres cubes. Et, comme moins de $\frac{1}{50}$ de centimètre cube suffit pour règler, on voit que l'étuve conserve la température à moins de $\frac{1}{200}$ de degré.

J'ai pu construire, sur ce principe, des couveuses artificielles, des platines chauffantes pour la micrographie, et des étuves assez grandes pour contenir des animaux ou des hommes, car l'appareil représente le remarquable avantage d'augmenter de sensibilité en augmentant de volume. La chirurgie, la médecine, la physiologie expérimentale et même les recherches de physique pourront utiliser cette nouvelle disposition.

Elle nous permet, dès aujourd'hui, de répéter, dans des conditions exceptionnelles d'exactitude, les remarquables expériences de M. Cl. Bernard sur les effets de la température chez les êtres ou les tissus vivants. Nous poursuivons, à l'aide de ces moyens d'étude, des recherches sur l'influence de la température sur les fermentations qui se passent dans l'organisme.

Dans une deuxième note, l'auteur a cherché à utiliser un foyer quelconque de chaleur.

J'ai pu donner, dit-il, dans ma précédente note, deux solutions ; voici la plus exacte et la plus pratique :

Il est évident, de prime abord, que je ne pouvais soumettre

l'étuve à l'action directe du foyer; car, d'après l'énoncé du problème, je ne suis pas maître de régler son activité. J'ai donc eu recours à un intermédiaire; je chauffe l'appareil par le mécanisme bien connu du thermo-siphon, et le rôle du régulateur est de proportionner l'activité de la circulation qui s'y fait aux causes de déperdition. Le foyer peut donc être d'une ardeur quelconque, puisqu'il ne fait que céder sa chaleur à un liquide qui, après l'avoir emmaganisée, la distribue sur son parcours dans la mesure que lui permet le régulateur. Le vrai foyer de chaleur est donc le liquide du thermo-siphon. Je place entre les deux fonds coniques de l'appareil décrit dans la précédente note un petit serpentin de cuivre dont les deux bouts ressortent à l'extérieur de l'étuve, à environ 10 centimètres au-dessus l'un de l'autre. Ce serpentin baigne ainsi dans le volant de chaleur qui l'entoure de toutes parts. Je réunis les deux bouts du serpentin à un vase cylindrique portant à hauteurs convenables deux ajutages. Le tout constitue ainsi un thermo-siphon. Si, après l'avoir rempli d'eau, on chauffe ce vase surajonté que j'appelle *bouilleur*, on voit que l'eau, en circulant, a bien vite chauffé le volant de chaleur à travers la paroi bonne conductrice du petit serpentin, qui constitue ainsi le foyer de l'étuve.

Les deux appareils, thermo-siphon et étuve, s'équilibreraient bientôt si le régulateur n'intervenait alors de la manière suivante : la branche la plus élevée du thermo-siphon, celle qui mène l'eau chaude au serpentin, a la forme d'un U à convexité inférieure, et cette convexité porte un petit ajutage vertical; d'une autre côté, le volant de chaleur est mis en rapport par un tube en caoutchouc avec une des branches du manomètre contenant du mercure, l'autre branche étant constituée par l'ajutage inférieur de l'U. Supposons maintenant l'appareil en marche et le mercure affleurant la base de l'U; fermons l'étuve : le volant de chaleur se dilate, il n'a d'autre porte de sortie que la branche du manomètre avec laquelle il communique; cette dilatation chasse donc le mercure dans le fond de l'U, rétrécit ainsi le passage de l'eau chaude, et diminue la rapidité de sa circulation jusqu'à ce que la quantité d'eau chaude qui passe suffise à compenser exactement les déperdi-

tions subies par l'appareil; alors seulement le volant de chaleur, recevant autant de chaleur qu'il en perd par rayonnement, ne se dilate plus et l'appareil est réglé. Si l'eau du thermo-siphon s'échauffe davantage, l'U se rétrécit; si elle se refroidit, l'U s'élargit. Somme toute, le volant de chaleur, au lieu de régler le passage du gaz, comme dans le premier appareil, règle le passage de l'eau chaude. Dans l'un comme dans l'autre cas, le principe est le même, la source de chaleur seule a changé. On peut remplacer le mercure par une membrane de caoutchouc jouant le même rôle. Cette disposition comporte la même exactitude que la première.

Inutile de dire que l'appareil fonctionne également au gaz.

Au lieu du thermo-siphon, on peut prendre comme intermédiaire la vapeur ou l'air chaud : le résultat est le même.

L'auteur signale ensuite les applications de ce dernier appareil.

Métamorphoses de la Cantharide (Cantharis vesicatoria); par M. Lichtenstein.

Il y a longtemps que les entomologistes de tous les pays cherchent à découvrir les transformations de la Cantharide; M. Mulsant de Lyon disait, en 1837, dans son *Histoire des vésicants :*

« L'étude des métamorphoses des Cantharides fournira le « sujet d'un chapitre curieux au naturaliste qui parviendra à « en suivre le développement. »

Depuis cette époque j'étudie cette question : aujourd'hui enfin je crois pouvoir donner l'histoire complète depuis l'œuf jusqu'à la chrysalide.

Le 27 juin, j'ai pris de nombreuses Cantharides sur le frêne, en choisissant les femelles fécondes ayant le ventre gonflé d'œufs. Elles se sont mises deux ou trois jours après à creuser la terre du vase où je les tenais captives et ont pondu, dans les petits trous cylindriques formés par elles, des masses de 50 à 60 œufs et plus, agglomérés et d'un blanc hyalin. Sept jours environ après la ponte, il est sorti de ces œufs des larves appelées

par Léon Dufour des *Triongulins*, et figurées par Réaumur, Ratziburg et Mulsant. Elles ont 1 millimètre de long et sont d'un brun foncé avec les deux anneaux du méso et métathorax et le premier segment de l'abdomen blanchâtres. L'abdomen est terminé par deux longs filets. Cela était déjà connu.

Après mille essais infructueux, je suis parvenu à faire accepter à ces larves une nourriture artificielle, consistant en estomacs de mouches à miel venant de pomper le suc des fleurs. Ces larves ont grossi et, cinq ou six jours après, leur peau s'est fendue. Alors il m'est apparu une larve toute différente, d'un blanc de lait, sans appendices caudaux et n'ayant plus que des téguments très-mous à la place de l'enveloppe coriace qu'elle venait de rejeter. Ici encore, j'ai dû tâtonner pour trouver une nourriture acceptable, et présumant que dans la nature elles vivent du miel concret des abeilles souterraines, des genres *Halictus*, *Andrena* et voisins, je leur ai offert du miel d'*Osmia* et surtout de *Ceratina*, le seul que j'eusse sous la main dans mes élevages d'*Apiaires*.

Quoique répugnant assez à cette nourriture, qui évidemment n'est pas celle à laquelle la nature les a destinées, mes larves, n'en trouvant pas d'autre dans les tubes en verre qui leur servaient de prison, ont mangé le miel de *Ceratina* et ont grossi et mué trois fois. Successivement les mâchoires, d'abord lisses et très-pointues, prennent au côté interne une et puis deux dents, les antennes changent de forme, les yeux, très-visibles d'abord, disparaissent de plus en plus, et enfin, après trente jours une larve, arrivée à tout son développement (ayant environ 2 centimètres de long), s'agitait inquiète dans le tube, en m'indiquant assez qu'il lui manquait une condition indispensable à sa transformation, la terre.

Je voulais bien la lui fournir, mais je voulais en même temps pouvoir continuer à l'observer. Je pris alors un tube en verre d'environ 2 centimètres de diamètre, bouché à son extrémité par un morceau d'éponge et ayant 3 pouces de long; je l'enfonçai dans la terre humide d'un vase; puis, après l'avoir rempli lui-même de terre meuble de jardin, j'y posai ma larve. Elle ne tarda pas à manœuvrer avec ardeur; grâce à ses robustes pattes et à ses mandibules cornées, elle s'enfonça vite

et se déroba à mes regards. Cela se passait le 7 septembre; après avoir attendu huit jours, j'ai retiré avec soin le tube en verre et à ma grande joie j'ai vu contre ses parois une petite loge arrondie dans laquelle reposait ma larve. Mais dès le lendemain, c'est-à-dire le 16 septembre, ainsi neuf jours après s'être enfoncée, la peau de la dernière larve s'est fendue à son tour et m'a laissé en présence de la *pseudonymphe* commune, je crois, à tous les vésicants, c'est-à-dire qu'il y a une véritable chrysalide à coque coriace entourant la nymphe réelle qui se dessinera plus tard.

J'aurais dû peut-être attendre l'éclosion pour faire à l'Académie la communication actuelle; mais, comme la dernière transformation n'aura lieu que vers le printemps, j'ai pensé qu'il y avait toujours intérêt à faire connaître la Cantharide dans ses diverses formes, depuis l'œuf jusqu'à la *pseudo-nymphe*. Cette dernière est légèrement courbée en arc d'un brun clair, avec la tête et les pattes se dessinant sous forme de mamelons obtus. La peau de la larve est complétement rejetée, tandis que chez les *Méloès* elle enveloppe à moitié la *pseudo-nymphe* et chez les *Sitaris* elle la recouvre entièrement.

Je ne me dissimule pas combien sont imparfaites les observations faites en dehors de toutes les lois normales de l'existence d'un insecte; je ne crois pas non plus à une application pratique de la production *artificielle* des Cantharides; mais j'espère qu'on voudra bien accueillir avec bienveillance la solution d'un problème entomologique cherchée depuis longtemps.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur la préparation de l'acétate de magnésie cristallisé et sur la fermentation de ce sel; par M. PATROUILLARD.

I. J'ai essayé de préparer l'acétate de magnésie à l'état cristallisé. J'ai pesé 600 grammes d'acide acétique cristallisable,

que je me proposais de saturer par l'hydrocarbonate de magnésie, mais il ne se fait aucun dégagement de gaz; les expériences de Pelouze ont démontré d'ailleurs que dans ces conditions le carbonate de chaux ne se décompose pas. J'ai cherché la quantité minima d'eau qu'il faut ajouter à l'acide cristallisable pour que l'effervescence se produise. En ajoutant peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, 150 centimètres cubes d'eau distillée, des bulles de gaz se dégagent, et le carbonate disparaît en grande partie. En ajoutant de nouveau de l'eau distillée, le dégagement augmente et s'active à la chaleur du bain-marie. Enfin on atteint le terme de la saturation et la liqueur est neutre au papier de tournesol. On la verse sur un filtre, et l'on obtient de beaux cristaux transparents en plaçant la solution sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique très-concentré.

II. Si l'on ajoute à une solution concentrée d'acétate de magnésie un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, et si l'on agite ce mélange, par le repos il se dépose une couche concentrée au fond du vase; le lendemain la couche liquide est transformée entièrement en cristaux à forme rayonnante.

III. Je n'ai pas encore déterminé la mesure des angles; mais je puis dire que les cristaux exposés à l'air humide sont déliquescents, et placés dans l'air sec efflorescents, ce qui démontre que le sel contient de l'eau de cristallisation.

IV. *Fermentation de l'acétate de magnésie.* — Quand on place la solution d'acétate de magnésie dans un vase à large surface, au bout de peu de temps, on voit se produire un voile qui s'épaissit peu à peu; puis il se forme au-dessous des granulations solides, qui s'accroissent rapidement, et ressemblent à des stalactites. Celles-ci se détachent, tombent au fond du vase; d'autres se produisent et tombent à leur tour, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout l'acétate de magnésie ait été transformé. Le produit principal de cette fermentation est du carbonate de magnésie; il se fait aussi du formiate de magnésie, caractérisé par la réduction du nitrate d'argent et du nitrate de mercure. Enfin il se produirait aussi de l'esprit de bois, d'après l'odeur du liquide fermenté. Je n'ai pu encore étudier au microscope la structure du ferment. Je poursuis ces recherches.

Observations sur quelques xanthates. Séparation du cobalt et du nickel; par M. T. L. Phipson.

Les réactions du xanthate de potasse pur, soit en dissolution récente dans l'eau, soit dans l'alcool, peuvent devenir d'une certaine utilité dans l'analyse chimique. Ce composé se prépare aisément au moyen de l'alcool, de la potasse et du sulfure de carbone; il cristallise facilement et peut être conservé, à l'état cristallin, pendant fort longtemps sans altération, dans des flacons qui bouchent bien. Pour l'employer comme réactif, j'en dissous une petite quantité dans de l'eau distillée froide.

Le *xânthate de protoxyde de cuivre* forme un précipité jaune orangé brillant dans les sels cuivriques, même très-acides. Dans les sels neutres ou légèrement alcalins, il se produit un précipité basique qui est de couleur jaune canari. Le premier est presque insoluble dans l'eau, même bouillante, fort peu soluble dans l'alcool, mais plus soluble dans le sulfure de carbone. L'acide nitrique l'attaque et le dissout facilement. A l'état sec, il brûle comme de l'amadou, en émettant une odeur alliacée, et sur du papier, cette combustion présente une flamme pourpre entourée d'une bande vert émeraude. Ce sel est insoluble dans l'ammoniaque (le sel basique cède de l'oxyde). On sépare facilement par ce moyen le xanthate de cuivre des xanthates qui sont, au contraire, fort solubles dans l'ammoniaque.

Le *xanthate de nickel* forme un précipité brun chocolat, presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'ammoniaque.

Le *xanthate de cobalt* est un précicipé vert, presque insoluble dans l'ammoniaque; ce qui nous donne une méthode facile et rapide pour déceler la présence du cobalt dans le nickel et pour séparer ces deux métaux. Avec certaines précautions, cette séparation, faite à froid, peut être quantitative. On précipite les deux métaux à l'état de xanthates par la

solution de xanthate de potasse, versée peu à peu, et en remuant, dans la liqueur très-légèrement acidulée par HCl. On laisse déposer, on lave une ou deux fois par décantation ou sur le filtre, et l'on enlève le sel de nickel par l'ammoniaque liquide étendue de son volume d'eau distillée. Il se dissout instantanément à la température ordinaire, en laissant le xanthate de cobalt.

Le *xanthate de zinc* forme un beau précipité blanc, d'un grand éclat, peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, instantanément soluble dans l'ammoniaque. La facilité avec laquelle le xanthate de zinc se dissout dans l'ammoniaque permet de le séparer aisément de l'iridium, du cobalt, du cuivre et du plomb, etc.

Les xanthates de nickel et de zinc étant dissous dans l'ammoniaque étendue, la solution abandonnée à l'air laisse déposer, au bout de quarante-huit heures, de fort beaux cristaux (surtout pour le sel de nickel) qui sont des sels doubles ammoniacaux. La potasse en sépare l'ammoniaque et les oxydes, en donnant du xanthate de potasse.

Les xanthates insolubles, en se dissolvant dans l'acide nitrique jaune étendu d'eau, donnent lieu à de l'éther nitreux, que l'on reconnaît immédiatement à son odeur, ce qui prouve, d'après nous, que les xanthates contiennent une molécule d'éthyle.

Recherches sur le tétrachlorure de carbone et sur son emploi comme anesthésique; par M. Ch. Morel.

En faisant des recherches dans le laboratoire de la Sorbonne sous la direction de M. Riban, pour essayer de transformer, par un procédé industriel, le tétrachlorure de carbone en chloroforme, il m'a été facile de voir qu'il était presque impossible d'obtenir par cette voie le chloroforme à un prix moins élevé que celui du commerce. C'est alors que, frappé de l'analogie de la formule du tétrachlorure de carbone C^2Cl^4 et de celle du

chloroforme C^2HCl^3, l'idée me vint de préparer du tétrachlorure chimiquement pur et de l'essayer comme anesthésique.

En effet, si ce corps est anesthésique, il doit être supérieur au chloroforme, car sa formule chimique nous montre combien il doit être fixe et conséquemment en cela supérieur à ce dernier. C'est alors que j'ai voulu faire des essais comparatifs entre le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, afin de voir si l'un n'était pas véritablement plus stable que l'autre.

A cet effet, j'ai agité du tétrachlorure de carbone avec une solution concentrée de potasse pendant deux jours. Répétant l'expérience avec du chloroforme, il m'a été permis de reconnaître que le tétrachlorure de carbone seul avait tout à fait résisté à la potasse.

J'ai renouvelé les expériences d'une autre façon, ce qui m'a convaincu que le chloroforme n'était pas totalement exempt de décomposition au contact des corps poreux, tandis que le tétrachlorure de carbone ne subissait aucune transformation. Ces deux expériences ont été faites avec des produits dont la pureté était aussi grande que possible.

En présence des faits ci-dessus, il ne me restait donc qu'à faire des recherches physiologiques. Ces recherches ont été exécutées dans le laboratoire de M. Paul Bert à la Sorbonne.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

Le tétrachlorure de carbone pur est un anesthésique parfait et plus énergique que le chloroforme; mais son action peut en être parfaitement réglée. Comme lui, il supprime momentanément la sensibilité générale et la motricité.

De nombreuses expériences m'ont permis de pouvoir suivre aussi exactement que possible les trois phases de l'anesthésie, c'est-à-dire : 1° la période d'excitation; 2° la période d'insensibilité; 3° la période de collapsus.

Les deux dernières périodes sont identiques avec celles du chloroforme. La première, celle d'excitation, a paru dans quelques cas plus accentuée qu'avec ce dernier, et en cela ressemblerait davantage à l'excitation produite par l'éther.

Quoi qu'il en soit, je persiste à croire que ce produit est supérieur aux anesthésiques déjà connus; aussi vais-je donner la

préparation que je crois la meilleure pour obtenir le tétrachlorure de carbone pur.

Dans un litre de sulfure de carbone, ajoutez environ $0^{gr},50$ d'iode et faites passer un courant de gaz chlore, jusqu'à ce que le liquide n'augmente plus de volume. Le procédé que j'indique ici m'a donné de meilleurs résultats que celui de MM. Müller et Crumps, quoiqu'il n'en soit qu'une modification.

Cette modification consiste à ne pas décomposer par l'eau aussitôt que l'on a ajouté le soufre, car alors il est très-difficile de séparer le chlorure de carbone de cette grande quantité de soufre; tandis que, si l'on distille immédiatement après avoir ramené le bichlorure de soufre à l'état de protochlorure, on peut alors décomposer par l'eau, et la séparation du chlorure de carbone se fait facilement.

Le sulfure de carbone donne du chlorure de carbone et du bichlorure de soufre. On ajoute alors du soufre pour ramener le bichlorure de soufre à l'état de protochlorure et l'on distille au bain-marie, ce qui donne tout le chlorure de carbone avec quelques traces de chlorure de soufre. En agitant le tout avec de l'eau, on décompose le chlorure de soufre; on sépare le chlorure de carbone que l'on a soin d'agiter avec une solution de potasse; finalement, après l'avoir séparé avec un entonnoir à robinet, on le dessèche sur du chlorure de calcium et l'on distille au bain-marie. Le tétrachlorure de carbone pur distille entre 78 et 80°.

Après avoir fait ressortir la stabilité de ce produit dans l'organisme et avoir reconnu sa supériorité sur le chloroforme, j'ajouterai enfin que son prix en serait également bien moins élevé.

On compte aujourd'hui plus de 200 cas de mort bien avérés par le chloroforme et l'éther. Ces tristes accidents arrivent sans que rien puisse les faire prévoir; au commencement, quelquefois au milieu d'une anesthésie, le cœur s'arrête ainsi que le jeu de la respiration, la face devient blême et livide, les yeux immobiles et ternes, enfin toute manifestation de la vie cesse : les efforts les plus énergiques demeurent impuissants à rappeler le malade à la vie. Il est possible que tous ces

accidents soient écartés par l'emploi du tétrachlorure de carbone dans les hôpitaux.

Action des vapeurs toxiques et antiseptiques sur la fermentation des fruits; par M. U. Gayon.

J'ai institué deux séries d'expériences, commencées, l'une, le 9 décembre 1876, l'autre, le 14 mars 1877, dans le but d'étudier l'action de certaines vapeurs sur la fermentation intracellulaire des fruits. Ces expériences ont été faites avec des pommes Dieu, que j'ai suspendues, dans des vases munis de tubes abducteurs, respectivement au-dessus d'une mince couche de chloroforme, d'éther et de sulfure de carbone. Un vase semblable, avec une pomme dans l'air ordinaire, servait de terme de comparaison.

Les résultats que j'ai obtenus confirment ceux de MM. Lechartier et Bellamy.

La fermentation et le dégagement gazeux se sont rapidement établis avec la pomme placée dans l'air ordinaire; dans un premier cas, j'ai obtenu 305 centimètres cubes de gaz en cinq semaines, et, dans un second cas, 376 en six semaines.

Avec le chloroforme et l'éther, il ne s'est pas formé une seule bulle de gaz; les pommes ont seulement changé de couleur à la surface et dans toute leur masse : on eût dit des pommes cuites. Avec le sulfure de carbone, il y a eu un commencement de fermentation qui a produit 15 centimètres cubes de gaz dans une expérience et 25 centimètres cubes dans une autre; après quatre ou cinq jours, le dégagement a cessé et la couleur s'est aussi modifiée comme dans les pommes précédentes.

L'éther et le chloroforme paraissent donc agir comme l'acide phénique et l'acide cyanhydrique dans les expériences de MM. Lechartier et Bellamy; le sulfure de carbone agirait comme le camphre.

Action des vapeurs toxiques et antiseptiques sur la fermentation des fruits; par MM. G. Lechartier et F. Bellamy.

Les fruits maintenus à l'abri de l'oxygène de l'air continuent à vivre pendant un temps, dont la durée dépend de leur état de développement ou de maturité au moment où l'on change leurs conditions d'existence; cette vitalité des cellules se traduit par une destruction de sucre et par une production d'alcool et de gaz acide carbonique.

Lorsque les fruits sont soumis à l'action de vapeurs toxiques ou antiseptiques, la vitalité des cellules est détruite complétement ou notablement amoindrie.

Le 6 septembre 1873, quatre expériences ont été instituées sur des pommes de locard vertes, qui n'étaient pas encore arrivées à leur grosseur normale. Dans ces fruits jeunes, la puissance de décomposition des cellules est très grande et s'exerce en un temps relativement court.

C'est ainsi que, dans l'expérience qui nous a servi de terme de comparaison, une pomme de locard pesant 49 grammes et enfermée dans un flacon a produit plus de 404 centimètres cubes de gaz dans l'espace de 49 jours. A partir du 25 octobre, cette pomme devenait inerte, et cet état d'inertie a subsisté jusqu'au moment où l'on a mis fin à l'expérience, c'est-à-dire pendant plus de sept mois.

A la même date du 6 septembre, on suspendait dans trois flacons des pommes de locard de même poids que les précédentes, et cueillies le même jour. Seulement au fond des flacons on plaçait : dans le premier, des cristaux d'acide phénique, dans le deuxième, un fragment de cyanure de potassium, et dans le troisième un morceau de camphre.

Sous l'influence des vapeurs d'acide phénique et d'acide cyanhydrique qui se sont répandues dans l'atmosphère des flacons, les pommes n'ont pas dégagé une seule bulle de gaz pendant une durée de 83 jours.

Seul, le flacon contenant du camphre a fourni une petite quantité de gaz, dont le volume s'est élevé à 16 centimètres

cubes. L'action du camphre a été moins énergique que celle des substances citées plus haut; elle a diminué la vitalité des cellules sans la détruire complétement.

Nous n'avons pas étendu ces expériences à d'autres substances; mais ces résultats sont complétés par un travail de M. Gayon, qui a fait des expériences dans la même voie, sans connaître les faits que nous avions constatés.

Sur l'oxydation des sulfures métalliques;
par MM. Ph. de Clermont et H. Guiot.

Dans notre travail sur le sulfure de manganèse, nous avons signalé l'oxydation violente que subit le sulfure de manganèse encore humide, si l'on vient à le comprimer et à le pulvériser. Cette observation nous a suggéré l'idée d'étudier d'autres sulfures métalliques oxydables, afin de voir si le même fait se produirait.

Nous avons pris du sulfure ferreux obtenu par précipitation du sulfate de protoxyde de fer par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce sulfure a été bien lavé et débarrassé mécaniquement de la partie supérieure légèrement oxydée; il a été ensuite fortement comprimé, puis pulvérisé entre les doigts. Après quelques instants, la température s'est élevée graduellement, et finalement le thermomètre marquait 50° p. 10 grammes de matière environ. En même temps, il y a eu dégagement de vapeur d'eau.

Si l'on répète la même expérience sur le sulfure de nickel, l'oxydation paraît encore plus rapide et plus violente. Aussitôt la pulvérisation opérée, il y a production de chaleur, la température passe rapidement de 15 à 60°, et l'on observe une production de vapeur d'eau.

Avec les sulfures de cobalt, de cuivre et de zinc, l'oxydation n'est pas assez vive pour donner lieu à ce phénomène de chaleur.

Les faits que nous exposons, et que nous n'avons trouvés nulle part décrits dans les traités de chimie, sont faciles à reproduire et permettront de faire voir, même sous forme d'ex-

périence de cours, l'extrême oxydabilité de certains sulfures métalliques.

Sur le sulfure de manganèse; par MM. Ph. de Clermont et H. Guiot.

Chauffé à 250° pendant quarante-huit heures avec de l'eau, le sulfure rose de manganèse ne subit aucune transformation; mais, à 305°, en présence d'une petite quantité d'eau, il y a production de sulfure vert.

En tube scellé, à 250°, le sulfure rose sec ne subit point de changement de couleur.

Le sulfure rose chauffé à l'ébullition, pendant cinq heures, à l'air libre, avec de l'ammoniaque remplacée à mesure qu'elle s'évapore, ne passe pas au vert. Mais, si l'on chauffe à 220° en vase clos, pendant vingt-quatre heures, le sulfure rose en présence de l'ammoniaque, on obtient facilement la transformation en sulfure vert. M. Muck, qui avait déjà étudié l'action de l'ammoniaque à 150°, n'avait pas réussi.

La potasse, en solution aqueuse étendue ou alcoolique, chauffée à 150°, pendant douze heures, ne produit aucun changement. Elle oxyde simplement. En chauffant le sulfure rose avec du chlorure de potassium à 200° en vase clos, il devient gris blanc.

L'acide sulfhydrique à l'air libre ne donne rien par l'ébullition avec le sulfure rose; mais, contrairement à l'affirmation de M. Muck, en vase clos à 220°, il opère la transformation du sulfure rose en vert.

Les sulfures alcalins, ni à l'air libre, ni à haute température en tube scellé, n'agissent sur le sulfure rose. Le sulfhydrate de sulfure de potassium le fait devenir violet en vase clos à 200°. Un mélange de sulfhydrate d'ammoniaque et de sulfure alcalin produit facilement la transformation en vert, si l'on opère en tube scellé.

D'après M. Muck, il est impossible de transformer le carbonate manganeux en sulfure vert. Or nous avons opéré cette

transformation en chauffant à l'air libre, à l'ébullition, du carbonate de manganèse précipité avec du sulfhydrate d'ammoniaque. En vase clos à 200°, la transformation est complète. Avec le même carbonate manganeux, les sulfures alcalins et l'acide sulfhydrique ne donnent jamais que du sulfure rose, à l'air libre comme à haute température, en tube scellé.

Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique ou d'ammoniaque bien desséchée sur du sulfure rose, on obtient du sulfure vert à une température produite par un bec de Bunsen.

M. Geuther a prétendu que la congélation produisait le changement de couleur du sulfure de manganèse. M. Muck a observé le contraire. Nous avons répété et varié ces expériences en descendant jusqu'à — 15°, et dans aucun cas nous n'avons pu confirmer l'assertion de M. Geuther. Retiré du mélange réfrigérant et ramené à sa température ordinaire, le sulfure rose passe toujours au vert.

On a avancé que le sulfure vert était un oxysulfure; nous avons fait quelques expériences qui indiquent clairement qu'il n'en est pas ainsi. Si l'on ajoute de l'eau préalablement bouillie à du sulfure rose, qu'on introduise le tout dans une éprouvette remplie de mercure, on voit, après addition d'un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure rose devenir vert dans ce milieu privé absolument d'air et d'oxygène. De plus, si l'on fait le mélange de sulfhydrate d'ammoniaque et de sulfure rose en présence d'un volume d'air déterminé, sur la cuve à mercure, on remarque que le changement a lieu sans qu'il y ait diminution de volume d'air.

A 105° le sulfure vert est anhydre, le sulfure rose est, au contraire, un hydrate.

Si l'on fait dessécher dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, du sulfure vert jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien de son poids, et qu'ensuite on le calcine dans un courant d'hydrogène sulfuré, on constate une diminution de poids qui correspond à 13,39 p. 100. Si l'on répète l'opération avec du sulfure rose, la perte de poids est plus considérable et correspond à 18,84 p. 100 d'eau.

Remarques sur la phosphorescence des corps organiques ;
par M. R. Radziszewski.

Suivant l'auteur, la lenteur de la réaction est une condition essentielle de la production de la phosphorescence. Voici les faits qu'il invoque à l'appui de cette proposition :

1° Le tannin, l'acide gallique, l'acide pyrogallique, etc., qui, en solution alcaline, s'oxydent rapidement aux dépens de l'oxygène de l'air, ne sont nullement phosphorescents.

2° L'hydrofurfuramide, qui est peu stable en solution alcaline et se décompose rapidement, n'est pas phosphorescente non plus ; tandis que son isomère, la furfurine, qui est beaucoup plus stable, possède la propriété de luire dans l'obscurité.

3° Les aldéhydes ordinaires, qui, en général, s'oxydent rapidement, ne sont pas phosphorescentes, tandis que les aldéhydes polymérisées, qui se conservent mieux, possèdent cette propriété.

4° De tous les corps organiques phosphorescents étudiés jusqu'à présent par moi (et j'en ai découvert déjà une trentaine), c'est la lophine qui luit le plus fortement. Or, pour décomposer et oxyder 14 grammes de lophine, dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en présence de 80 grammes de potasse caustique dissous dans l'alcool et à la température de 65° C., il faut quinze jours, la quantité d'oxygène de l'air absorbée pendant ces quinze jours de phosphorescence est de $2^{gr},2$.

Je crois que ces exemples, dont je pourrais facilement augmenter le nombre, m'autorisent à soutenir ma thèse, que la lenteur de la réaction est ici (c'est-à-dire, en tant qu'il s'agit de la phosphorescence) une condition essentielle. D'un autre côté, j'avoue que le mot *lenteur* est vague et essentiellement relatif : il doit y avoir des limites maxima et minima. C'est ainsi que la chaleur, l'agitation mécanique et le remplacement de l'air par l'oxygène pur sont parfois des stimulants pour la phosphorescence. Quels sont ces maxima et minima ? C'est là

une question fort difficile à résoudre dans l'état actuel de la science, car les notions que nous avons, en général, sur la rapidité des réactions chimiques sont fort imparfaites et incertaines.

Des mycrozymas et de leurs fonctions aux différents âges d'un même être; par M. Joseph Béchamp. — MM. A. Béchamp et Estor ont montré dans diverses communications que, dans un tissu animal quelconque, dans une cellule, les parties actives sont certaines granulations moléculaires, qu'ils ont désignées sous le nom de *microzymas*. Ainsi les microzymas du foie fluidifient l'empois sans le saccharifier, tandis que les microzymas du pancréas le fluidifient et le saccharifient avec énergie. Ces microzymas seraient les facteurs des bactéries que l'on voit apparaître lorsque les tissus sont abandonnés à eux-mêmes.

D'après les expériences de M. J. Béchamp, non-seulement la fonction des microzymas varie d'un organe à l'autre, mais leur activité varie avec l'âge des tissus qui les contiennent.

Lorsqu'on broie les muscles et qu'on les soumet à un lavage prolongé à l'eau créosotée, on observe que c'est dans la partie absolument insoluble et organisée que réside l'activité transformatrice la plus grande; elle contient les mycrozymas.

Les tissus des adultes ont une activité puissante sur l'empois de fécule : ils le fluidifient toujours, le saccharifient souvent, et l'on constate la formation de l'alcool, des acides acétique et butyrique : des bactéries prennent toujours naissance. Le cerveau seul fait exception.

Les glandes salivaires de l'homme sont beaucoup plus actives que celles des animaux; elles fluidifient et saccharifient l'empois presque aussi rapidement que le pancréas.

Les tissus d'adultes n'agissent que faiblement sur le sucre de canne, rarement ils le saccharifient, et la quantité de glucose produite est toujours très-petite; les mélanges n'en sont pas moins en fermentation. Pour les microzymas, il ne serait donc pas nécessaire que le sucre de canne se transformât préalablement en glucose.

Les microzymas des tissus de fœtus ont une activité très-faible sur l'empois de fécule; mais cette activité augmente avec l'âge du fœtus. Les bactéries apparaissent difficilement, même dans l'empois, avec les organes de très-jeunes fœtus, ce qui rapproche leurs microzymas de ceux de l'œuf.

Le cerveau seul a fait exception; il fluidifie d'autant plus aisément l'empois qu'il appartient à un plus jeune fœtus. Les microzymas du cerveau de très-jeunes fœtus évoluent en bactéries, ce qui n'arrive jamais pour l'adulte.

Les microzymas des tissus de fœtus agissent mieux sur le sucre de canne que ceux d'adultes; ils arrivent presque tous à la saccharification et le mélange devient acide.

Étude sur les oxydes de fer; par M. Moissan. — L'auteur a observé qu'en maintenant pendant trente minutes du sesquioxyde de fer, préparé par la calcination de l'oxalate de fer, dans un courant d'hydrogène pur, à la température de 350°, on obtient une poudre noire, magnétique, non pyrophorique, qui a la composition de l'oxyde de fer magnétique. Pour démontrer que cette poudre n'était pas un mélange de fer métallique et de sesquioxyde de fer, M. Moissan l'a placée pendant une demi-heure dans un courant de vapeur d'eau au rouge sombre et il ne s'est pas produit d'hydrogène.

Si l'on chauffe pendant vingt minutes, à la température de 500°, du sesquioxyde de fer dans un courant d'hydrogène pur et sec, on obtient une poudre noire ayant la composition du protoxyde de fer. Ce protoxyde de fer décompose l'eau, à la température ordinaire, plus rapidement à 100°; il décompose également l'acide nitrique avec incandescence, s'empare de l'oxygène de l'acide carbonique vers 500° pour se transformer en oxyde magnétique, se combine avec l'oxygène à la température ordinaire, en produisant une vive incandescence, et forme du sesquioxyde de fer.

Le protoxyde de fer pyrophorique déplace une partie de l'ammoniaque du sulfate d'ammoniaque et forme du sulfate double de fer et d'ammoniaque.

Si au lieu de réduire le sesquioxyde de fer par l'hydrogène pur et sec à 500°, on le décompose vers 700°, on a alors du fer métallique qui n'est pas pyrophorique. Avec l'oxyde de carbone les réactions sont identiques.

Dans les recherches précédentes, on a fait varier la température; on peut, en faisant varier le temps de l'expérience, obtenir les mêmes résultats.

L'auteur pense que le pyrophore de Magnus est formé en grande partie de protoxyde de fer pyrophorique. On peut préparer du fer métallique pyrophorique en réduisant complétement le sesquioxyde de fer, mais ce fer perd la propriété de s'enflammer au contact de l'air vers 600 ou 700°, température à laquelle on produit le pyrophore de Magnus.

M. Moissan a obtenu un protoxyde de fer non magnétique analogue à celui que M. Debray a fait connaître; il n'est pas inflammable lorsqu'on le projette dans l'air, il dégage des vapeurs nitreuses par l'acide azotique et donne par sa combustion de l'oxyde magnétique.

Nouvelles expériences sur la vapeur d'hydrate de chloral; par M. Troost (1). — M. Troost a fait connaître, dans une précédente communication, une nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes de l'hydrate de chloral et des substances vaporisables. Il résulte de ces expériences que l'équivalent de l'hydrate de chloral correspond à 8 volumes. Mais suivant M. Wurtz, ce corps ne peut se réduire en vapeur sans se décomposer entièrement, en produisant 4 volumes d'eau et 4 volumes de chloral anhydre en vapeur.

Dans ses nouvelles expériences, M. Troost a introduit dans un tube d'Hoffmann, dont la partie supérieure forme une chambre barométrique de 280 à 300 centimètres cubes, 1^{gr},500 d'oxalate neutre de potasse pulvérisé, pur, sec et privé d'air par son séjour dans le vide. On maintient l'appareil à 78° environ, au moyen d'un courant de vapeur d'alcool, aussi longtemps qu'il est nécessaire pour que la force élastique de la vapeur d'eau y acquière à très-peu près la tension de dissocia-

(1) Voir ce recueil, t. XXV, p. 489.

tion pour cette température. C'est alors qu'on introduit dans l'appareil d'Hoffmann un poids déterminé d'hydrate de chloral.

Au bout d'un quart d'heure environ, on note la pression et on la trouve égale à la somme des pressions calculées pour l'hydrate de chloral et la vapeur précédemment émise par l'oxalate de potasse. Il n'y a donc pas eu absorption sensible de vapeur d'eau. La pression ainsi observée n'est pas absolument stable dans les conditions ordinaires; elle augmente ou diminue lentement d'une petite fraction de sa valeur. Dans une expérience, M. Troost a employé $0^{gr},1295$ d'hydrate de chloral, la pression était de 176 millimètres après l'introduction de ce corps, à la température de $78°,4$. La pression observée n'a varié que de $174^{mm},5$, à $166^{mm},9$ dans cinq expériences dont la durée à varié de trente minutes à douze heures. Le volume final occupé par le mélange était de $290^{cc},5$, la tension correspondande de l'hydrate de chloral de $119^{mm},7$ et l'excès dû à la dissociation du sel $47^{mm},2$. Les autres expériences ont donné approximativement les mêmes résultats.

Ces nouvelles expériences, dit M. Troost, établissent, comme les anciennes, que l'oxalate neutre de potasse effleuri se trouve, en présence d'un gaz qui ne lui cède, et cela très-lentement, qu'une très-petite quantité de vapeur d'eau.

La présence du chloral dans le mélange n'empêche pas l'absorption rapide, par le sel effleuri, de la vapeur d'eau qui s'y trouverait à l'état libre. En effet, si l'on introduit dans l'appareil une ampoule contenant 10 à 12 milligrammes d'eau, lorsque l'hydrate de chloral s'est vaporisé dans l'espace où se trouve le sel effleuri, on constate qu'au bout d'un quart d'heure les 40 centièmes environ et après une demi-heure les 60 centièmes de la vapeur d'eau introduite sont absorbés; le reste finit par disparaître, mais plus lentement. Il en aurait été de même évidemment pour la vapeur d'eau provenant de l'hydrate de chloral, si cet hydrate s'était réellement décomposé en se vaporisant.

Des expériences inédites de M. Berthelot conduisent aux mêmes résultats.

Dissociation des sels ammoniacaux en présence des

sulfures métalliques; par MM. de CLERMONT et GUIOT. — Les auteurs ont fait bouillir pendant une heure du chlorure d'ammonium avec du sulfure de manganèse en excès; il s'est dégagé du sulfure d'ammonium et la liqueur, après filtration, contenait du chlore, du manganèse et de l'ammoniaque, mais tout le soufre avait disparu. La liqueur évaporée a fourni des cristaux ayant la formule $MnCl^2(AzH^4Cl)^{16}, H^2O$. En poussant la réaction du chlorure d'ammonium sur le sulfure de manganèse à son extrême limite, il ne se forme plus de sel double. Le liquide séparé de l'excès de sulfure de manganèse ne contient plus que du chlorure de manganèse sans trace d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque. Toute l'ammoniaque du chlorure d'ammonium se combine avec l'acide sulfhydrique provenant du sulfure de manganèse.

Le chlorure d'ammonium en solution aqueuse se dissocie à l'ébullition d'après les expériences de MM. Sainte-Claire Deville et Fittig. Dans l'expérience faite par les auteurs, il y a dissociation du chlorure d'ammonium et l'acide chlorhydrique, rendu libre, décompose le sulfure de manganèse en formant du chlorure de manganèse, tandis que l'acide sulfhydrique qui prend naissance distille avec l'ammoniaque; par suite on recueille du sulfure d'ammonium. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Analyse d'un nouveau composé fébrifuge désigné sous le nom de pseudo-quinin; par M. MARTY, professeur à l'École du Val-de-Grâce.

Caractères physiques. — Ce produit, vendu en Italie par un pharmacien allemand sous le nom de *pseudo-quinin*, est blanc, cristallin, à reflets soyeux. Il ressemble beaucoup au sulfate de quinine, cependant il est moins léger et, au microscope, il offre des aiguilles prismatiques beaucoup plus longues que celles de sulfate de quinine.

Il est assez soluble dans l'eau froide (1/80e environ), mais en

laissant un résidu très-peu abondant. L'eau chaude le dissout en totalité, mais, par le refroidissement, il se forme un léger dépôt cristallin mamelonné. Ce dépôt se dissout facilement dans l'eau acidulée et la solution est fluorescente.

La solution aqueuse obtenue à froid et sans addition d'acide possède une réaction légèrement alcaline et une saveur très-amère; mais cette amertume diffère de celle du sulfate de quinine et ne persiste pas aussi longtemps. Elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, contrairement aux solutions de sulfate de quinine. La solution aqueuse devient plus facile et plus complète par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique qui détermine alors une vive fluorescence en tout semblable à celle des solutions acides de sulfate de quinine.

Ce sel est très-soluble dans l'alcool; il se dissout également bien dans l'éther ammoniacal, sans laisser de résidu sensible. Mais au bout d'un certain temps, il se forme dans la couche éthérée et contre les parois du tube un dépôt de petits cristaux très-cohérents.

Caractères chimiques.— Ce composé est organique, du moins la base. Sous l'influence progressive de la chaleur, il fond, se boursoufle, brûle avec flamme et laisse un charbon volumineux qui disparaît presque complétement (1 gramme de sel n'a laissé qu'un milligramme de résidu fixe).

La solution aqueuse de ce sel se comporte de la façon suivante avec les différents réactifs :

Elle ne se trouble pas sous l'influence des sels d'argent, mais elle donne avec les sels de baryte un précipité abondant de sulfate de baryte. Elle prend une belle coloration verte sous l'influence du chlore et de l'ammoniaque. L'action successive du chlore, du ferrocyanure de potassium et de l'ammoniaque donne naissance à une belle coloration rouge groseille accompagnée d'un dépôt volumineux dont la coloration est très-persistante.

La solution ne donne pas de précipité avec l'oxalate d'ammoniaque, mais elle précipite abondamment par l'iodure de potassium et le ferrocyanure du même métal. Elle ne réduit pas le tartrate cupropotassique et ne donne pas lieu à la pro-

duction de vapeurs ammoniacales sous l'influence de la chaux. Agitée par l'éther, en présence d'un excès d'acide, elle n'abandonne pas la moindre trace d'acide salicylique.

L'absence de la salicine est également constatée au moyen de l'acide sulfurique concentré qui ne communique aucune coloration au produit.

Conclusion. — Toutes les réactions qui précèdent appartiennent à la Quinidine, et le nouveau fébrifuge en question présente tous les caractères du *sulfate basique de Quinidine* mélangé à une petite proportion de quinidine non combinée.

Du chloral considéré comme vésicant; par M. Yvon, pharmacien.

Il y a quelque temps, M. le docteur Peyraud, de Libourne, a préconisé l'emploi de l'hydrate de chloral comme agent de vésication. Pour cela il prend de l'hydrate de chloral en deliquium et le triture dans un mortier avec de la gomme adragante pulvérisée jusqu'à ce qu'il obtienne une pâte de consistance telle qu'il puisse la rouler sur un marbre à l'aide d'un rouleau. Cette pâte, réduite à l'épaisseur d'une feuille de papier, donnerait, d'après l'auteur, une ampoule après 5 à 6 heures d'application; si l'emplâtre ne contient pas plus de $0^{gr},10$ de chloral par centimètre carré, l'application doit durer 12 heures.

M. le D[r] Laudes, à l'hôpital Saint-André de Bordeaux, a répété les expériences de M. le D[r] Peyraud et n'a point réussi à obtenir une vésication régulière. D'autres expérimentateurs n'ont pas été plus heureux, et cela devait être. L'hydrate de chloral, en effet, n'est point un vésicant, mais un caustique, et un caustique très-énergique, et il y a une différence capitale entre un caustique et un vésicant.

La vésication est caractérisée par le soulèvement de l'épiderme avec accumulation de sérosités; cette sérosité disparue, l'épiderme se mortifie, disparaît, mais sans formation d'escarre.

Au contraire, étant donné un caustique, on peut, suivant les conditions où l'on se place, obtenir ou la vésication ou la

brûlure : malheureusement il est très-difficile de modérer l'action du caustique et de l'arrêter à temps. Avec les acides et les alcalis on obtient assez facilement une vésication rapide, mais il faut bien veiller à ne pas prolonger leur application au delà du temps strictement nécessaire, car au lieu d'un vésicatoire on obtient une brûlure ; tous les praticiens connaissent le vésicatoire à l'ammoniaque.

L'hydrate de chloral n'agit pas autrement que les corps précités : offre-t-il sur eux des avantages ? Je ne le crois pas.

Tout d'abord je regrette d'avoir à critiquer la formule indiquée par M. le Dr Peyraud : la quantité de gomme adragante est telle que la plaque adhère à l'épiderme d'une façon excessive ; au bout de quelques heures il est absolument impossible de l'arracher sans causer des douleurs atroces, surtout si l'épiderme est garni de poils : il faut l'enlever par morceaux en s'aidant d'une éponge mouillée ; cette raison seule suffirait pour faire rejeter l'emploi des vésicatoires au chloral ; j'en parle, et pour cause. Je me suis appliqué un de ces vésicatoires, et j'en garde un souvenir cuisant.

Tenant néanmoins à expérimenter l'action du chloral, j'ai modifié la formule du Dr Peyraud de la façon suivante. Le camphre possède, comme on le sait, la propriété de liquéfier l'hydrate de chloral ; une trace suffit pour produire ce phénomène. J'ai donc broyé le chloral avec un peu de camphre de façon à obtenir une pâte épaisse dans laquelle j'ai introduit de la poudre d'amidon, et je donne du liant avec un peu de gomme ; cette pâte, réduite en plaque mince, est appliquée directement sur la peau et maintenue avec une bande. Voici deux de ces formules :

Cette pâte adhère encore à la peau, mais d'une façon supportable. Je me suis appliqué une série de ces petits vésicatoires sur les bras, et voici ce que j'ai observé :

Hydrate de chloral.	5 grammes.	5
Camphre.	0,15	0,15
Amidon.	5	2,50
Gomme adragante.	0,20	0,20
Glycérine.	2 à 3 gouttes.	2 à 3 gouttes.

1° Application sur la peau *sèche* pendant 6 heures. Pas de cuisson : au lever on constate une légère rougeur, pas trace de vésication; je croyais l'action nulle. Au bout de 12 heures j'ai été très-surpris de voir une belle ampoule, pleine de sérosité, qui s'était formée sans douleur. Il est certain que si j'avais appliqué un cataplasme au moment de la levée du vésicatoire j'aurais obtenu de suite cette ampoule. Dans un autre cas, après 6 heures d'application je n'ai pas obtenu d'ampoule, mais il y avait un empâtement très-profond, roulant sous le doigt; après 12 heures cet empâtement avait disparu, mais il s'était formé unc cloche remplie de sérosité.

Mais, et je signale ce point très-important, dans les deux cas la *cicatrisation* ne s'est point opérée comme avec le vésicatoire cantharidien : la sérosité écoulée, j'ai trouvé sous l'épiderme modifié une véritable brûlure; il s'est fait une escarre qui n'était pas encore éliminée au bout de sept à huit jours et même plus.

2° Si, avant d'appliquer la plaque de chloral on mouille légèrement la peau et qu'on l'essuie de façon à la laisser un peu moite, le chloral n'agit plus de la même façon.

Au bout de 5 à 6 minutes on éprouve une sensation de chaleur qui va peu à peu en augmentant. Il est certain que le chloral agit comme caustique et si on le maintient en place on obtiendra un véritable cautère, avec le chloral presque pur. Cette action, connue du reste depuis longtemps, est excessivement énergique.

J'ai préparé une pâte molle avec:

Hydrate de chloral.	5 grammes.
Camphre pur.	0gr,10

J'ai placé une plaque de cette pâte au centre d'une rondelle de diachylon et je me la suis appliquée sur le bras; la sensation de brûlure a commencé au bout de 15 à 20 secondes et a été en augmentant rapidement, de telle sorte que je n'ai pas pu supporter l'application plus de 2 minutes. Au lever l'épiderme était rouge. Il s'est bientôt fortement enflammé et finalement il s'est produit une escarre qui avait à son centre environ 4 à 5 millimètres d'épaisseur.

On peut, si l'on veut employer le chloral comme caustique, faire des flèches de la façon suivante :

Hydrate de chloral.	15 grammes.
Camphre.	0^{gr},50
Gomme adragante.	1 gramme.
Eau.	2 à 3 gouttes.

L'emploi de ces flèches est d'autant plus avantageux que le chloral, en se combinant aux tissus, empêche leur décomposition ultérieure.

Après ce que je viens de dire, mes conclusions seront courtes: le chloral n'est point un vésicant, mais un caustique ; il peut à ce titre, dans certaines conditions, produire de la vésication ; malheureusement on ne peut régulariser cette action et la limiter au temps strictement nécessaire pour obtenir la vésication, et rien de plus.

Extraits pharmaceutiques; par M. Patrouillard (de Gisors) (1).

Aux remarques que j'ai déjà publiées dans ce recueil sur le rendement de quelques substances en extraits, je vais encore en ajouter d'autres pour montrer de nouveau la diversité des quantités d'extrait obtenues, même en se conformant aux procédés du Codex.

La racine de réglisse sèche et ratissée, traitée par déplacement avec de l'eau froide, a donné 278 pour 1,000 d'extrait de consistance ferme. Le chiffre du Codex est 200, tandis que celui qui est indiqué par Soubeiran est 300.

Les feuilles d'absinthe m'ont fourni par infusion 245 pour 1,000 d'extrait aqueux ; suivant le Codex, on en obtient 190 et selon Soubeiran, 200.

Le quinquina Huanuco, traité par infusion, a donné 150 pour 1,000 d'extrait aqueux ; je rapporte ici une série de chif-

(1) *Société des pharmaciens de l'Eure.*

fres obtenus ; Dorvault (*Officine*) 200 parties, Codex de 1866 180, Guibourt (*Pharmacopée*) 180, Soubeiran (*Traité*) 160, Ch. P. (1re expérience) 150, id. (2e expérience) 140.

Dans une préparation d'extrait aqueux de cascarille faite par déplacement avec de l'eau froide, j'ai obtenu un résultat bien différent de celui que j'avais signalé précédemment; j'avais annoncé n'avoir obtenu que 40 pour 1,000 d'extrait; à cette seconde préparation, la substance a fourni 153 pour 1,000 d'extrait aqueux. Une telle différence paraît extraordinaire, et cependant les deux chiffres que j'ai donnés sont exacts. Mais je ne me suis pas servi, dans les deux cas, de la même espèce de cascarille : dans le premier cas, c'était une écorce d'une couleur grise, parsemée de larges taches blanches; tandis qu'en dernier lieu, j'ai employé une écorce de couleur verdâtre, également tachée de parties blanches.

Extrait de bile de bœuf. — Trois vésicules biliaires de bœuf ont donné 700 grammes de bile qui, passée à la chausse et concentrée par évaporation, a fourni 12,20 p. 100 d'extrait de consistance ferme. D'après le Codex, le rendement de la bile de bœuf en extrait est de 9 pour 100; il n'est que de 8 pour 100 selon Soubeiran.

Cet extrait, préparé avec de la bile fraîche et inaltérée, possède une odeur particulière fade et animalisée; il a une saveur très-amère et une couleur verdâtre. Il se dissout très-facilement dans l'eau froide; la solution a une couleur verte et une réaction alcaline. Les acides minéraux troublent cette solution.

Quelques gouttes d'une solution au dixième d'extrait de fiel de bœuf additionnées de deux ou trois gouttes de sirop de sucre et d'acide sulfurique ajouté goutte à goutte, en agitant constamment le mélange et l'empêchant de s'échauffer, produisent peu à peu une magnifique coloration rose violacée intense; c'est la réaction de Pettenkofer.

Injection contre la blennorrhée. — Gamberini.

Teinture alcoolique d'aloès	16 grammes.
Eau distillée	120 —

Mêlez. — Trois injections par jour.

Solution contre la pityriasis. — HILLAIRET.

Bichlorure de mercure	0gr,15
Eau distillée	300 grammes.

Lotions soir et matin sur le cuir chevelu.

Glycéré contre la blépharite ciliaire. — THIRY.

Sous nitrate de bismuth	4 grammes.
Poudre d'amidon	8 —
Glycérine neutre	12 à 15 —

On mêle et l'on fait deux ou trois fois par jour des onctions sur le bord libre des paupières pour calmer les démangeaisons de la blépharite ciliaire. Dans l'intervalle, des lotions avec la décoction de morelle et de pavots.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 7 NOVEMBRE 1877.

Présidence de M. MÉHU.

La séance est ouverte à deux heures; le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend :

Un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro de l'Union pharmaceutique; un numéro du Bulletin de la Société royale de pharmacie de Bruxelles; le Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; un numéro du Moniteur thérapeutique; un numéro du Bulletin de la Société des pharmaciens de l'Eure; un numéro de l'Art dentaire; un numéro du *Zeitschrift des Deutschen Apotheker Vereins;* trois numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen Œsterreichischen Apotheker Vereins;* un numéro des Annales des sciences naturelles; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; un numéro du *Journal of materia medica;* un numéro de la *Revista medico farmaceutica de Puerto Rico; Proceedings of the American pharmaceutical association;* un exemplaire d'une brochure sur l'Association viticole de l'arrondissement de Libourne par

M. Falières; une brochure de M. Paul Cazeneuve sur les métamorphoses de la matière colorante du sang.

La correspondance manuscrite comprend :

Une lettre de M. Cazeneuve, qui demande à échanger son titre de membre titulaire en celui de membre correspondant. Ce changement étant de droit, M. Cazeneuve est inscrit comme membre correspondant de la Société; une lettre M. de Fabosky, qui remercie la Société de l'avoir nommé membre correspondant et donne d'intéressants détails sur le Copayer, ses produits et leur emploi.

M. Stanislas Martin dépose un échantillon de Doundaki, arbrisseau du Sénégal appartenant à la famille des rubiacées et dont l'écorce est employée comme fébrifuge.

M. Bussy informe la Société qu'elle a été reconnue comme établissement d'utilité publique et s'exprime en ces termes :

« Dans la séance du 4 avril 1877, nous avez nommé une « commission à laquelle vous avez confié le soin de faire les « démarches nécessaires pour obtenir que la Société fût dé« clarée établissement d'utilité publique. J'ai la satisfaction de « vous annoncer que les démarches de votre commission ont « obtenu un plein succès. Le décret du président de la Ré« publique qui déclare la Société de pharmaie de Paris « établissement d'utilite publique a été inséré au *Journal of*« *ficiel*. Avant que M. le rapporteur de la commission mette « sous vos yeux les pièces de cette affaire, je tiens à le remer« cier au non de la commission dont il est l'organe pour la « manière dont il a rempli les fonctions dont il a bien voulu « se charger. C'est à son zèle et à l'utile coopération de notre « collègue M. Blondeau et de M. Marais, président de la So« ciété, que nous devons en grande partie l'heureux résultat « que nous avons obtenu. »

M. Lefort présente un ouvrage sur la fabrication des vins de Champagne par M. Robinet.

M. Desnoix présente des échantillons de cire jaune et blanche d'origine minérale dont l'aspect est absolument identique à celui des véritables cires végétales.

M. Schaeuffèle signale à la Société les falsifications d'eaux minérales auxquelles se livrent certains marchands.

M. Wurtz rappelle la condamnatiou encourue à Rouen pour une semblable falsification.

M. Dubail rend compte à la Société des démarches qui ont amené la reconnaissance de la Société de pharmacie comme établissement d'utilité publique. La Société vote des remercîments à la commission tout entière et en particulier à MM. Dubail et Blondeau pour le zèle dont ils ont fait preuve en cette circonstance.

M. Yvon présente un bel échantillon de protoïodure de mercure cristallisé et indique le mode de préparation.

M. Planchon entretient la Société des expériences faites à Montpellier pour l'introduction en France de certaines vignes américaines (1).

M. Guichard présente un casier à étiquettes qui lui paraît offrir de grands avantages.

M. F. Vigier présente du salicylate de zinc cristallisé et lit une note sur la préparation et la composition de ce sel (2).

M. Wurtz montre à la Société un prétendu sulfate de quinine qui présente toutes les propriétés du chlorhydrate de cinchonine.

M. Marty a eu l'occasion d'examiner un produit vendu sous le nom de *pseudo-quinin ;* c'était du sulfate de quinidine.

La séance est levée à quatre heures.

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES. — CONGRÈS DU HAVRE.

Section de chimie. — Présidence de M. Schutzenberger.
Séances des 23, 24, 25 *et* 27 *août* 1877 (3).

La section se réunit et procède à la composition de son bu-

---

(1) M Planchon publiera prochainement dans ce recueil une note sur cette intéressante question.

(2) Cette note sera publiée dans le prochain numéro du *Journal de pharmacie et de chimie.*

(3) *Revue scientifique.*

reau. Sont nommés : Présidents d'honneur : MM. I. W. Gunning et le D[r] J. E. de Vrij. Vice-présidents : MM. A. Béchamp, Eugène Marchand, E. Perret. Secrétaire : M. R. D. Silva.

Séance du 24 août. — M. *A. Béchamp* entretient la section de résultats de recherches sur l'inuline et sur la lévuline. M. Béchamp signale d'abord les erreurs que l'on trouve dans certains ouvrages élémentaires, relatives aux propriétés de l'inuline. En effet, ce principe immédiat ne réduit pas la liqueur cupro-potassique et n'existe pas dans les végétaux sous forme de granules analogues à ceux de la fécule, contrairement à l'assertion de quelques auteurs.

L'inuline, qui existe en solution dans le suc des tubercules du dahlia, au printemps, est néanmoins insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans ce liquiide à la température de 70 à 80°. Elle est lévogyre et possède un pouvoir rotatoire $[\alpha] = 42° \searrow$. La zymase de la levûre de bière ne l'altère pas plus que la diastase. L'eau, après une ébullition prolongée, transforme l'inuline en deux substances, l'une soluble dans l'alcool à 94° centésimaux, l'autre insoluble dans ce liquide. L'auteur désigne cette substance particulière sous le nom de *lévuline*.

La lévuline, produit cristallisable dans certaines conditions et soluble dans l'eau dans toutes proportions, réduit la liqueur cupro-potassique; son pouvoir rotatoire, lévogyre, est $[\alpha] = 52°,3 \searrow$. Les analyses de cette substance desséchée à 130° et à l'air, à la température ordinaire, conduisent aux formules (en équivalents) :

$$C^{12}H^{10}O^{10}$$
$$C^{12}H^{10}O^{10},3HO.$$

Après ces indications sommaires sur la lévuline, M. Béchamp étudie l'action de quelques agents sur l'inuline.

1° *Action de l'acide sulfurique.* — A la température de l'ébullition, comme à la température ordinaire, l'acide sulfurique transforme l'inuline en une substance sucrée; mais si, à la température ordinaire, on modère l'action de l'acide sulfurique, on donne naissance aussi à une inuline *soluble*, douée du même pouvoir rotatoire que l'inuline elle-même.

Action de la chaleur. — Dans les ouvrages de chimie, on dit que sous l'influence de la chaleur, l'inuline se transforme en une substance soluble dans l'eau, identique avec la dextrine : analysant les phénomènes avec soin, M. Béchamp arriva encore, dans cette partie de travail, à des résultats plus intéressants : à 254°, l'inuline entre en fusion et perd en même temps de l'eau. Il se forme alors un prodnit soluble dans l'eau et doué d'une saveur sucrée. La solution concentrée de ce produit, traitée par l'alcool à 95° centésimaux, s'y dissont en partie. On sépara ainsi deux substances, l'une soluble dans l'eau, lévogyre, l'autre soluble dans l'alcool, dextrogyre Le pouvoir rotatoire de cette dernière substance était $[\alpha] = 5°,8$ ↗. Ce faible pouvoir rotatoire conduisit à supposer que ce produit n'était pas homogène, mais bien un mélange de sucre d'inuline, déviant à gauche et d'une nouvelle substance dextrogyre. Cette nouvelle subtance a été, en effet, séparée après que l'inuline fut détruite par la fermentation. On l'a désignée sous le nom d'*inulosane*, et trouvé que son pouvoir rotatoire est $[\alpha] = 30°,3$ ↗.

M. le Dr *Brame*, de Tours, lit un mémoire sur le soufre insoluble. Dans son travail, M. Brame fait voir que le soufre insoluble découvert par Charles Deville n'est autre chose que le soufre *vésiculaire* ou à utricules vidées, signalé par lui quelques années avant la découverte de Deville.

M. Brame résume son travail en disant que le soufre se présente sous deux formes essentiellement différentes, l'une cristalloïde, entièrement soluble dans le sulfure de carbone, l'autre colloïde ou *utriculaire*, insoluble dans le même liquide.

M. le docteur *W. Ramsay*, professeur adjoint à l'Université de Glasgow, entretient la section de recherches sur la *piridine*, la *picoline* et ses dérivés.

Rappelons d'abord qu'il existe dans l'huile animale de Dippel, ainsi que dans le goudron de la houille, une série de bases homologues de la formule générale $C^nH^{2n-5}Az$, dont le premier terme est la piridine C^5H^5Az. Cette base se trouve aussi parmi les produits de la combustion du tabac.

Les recherches, dont nous allons rendre un compte très-sommaire, ont porté sur les deux premiers termes de cette série homologue, à savoir la piridine et la picoline.

[a] *Synthèse de la piridine.* — En faisant passer un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique à travers un tube chauffé au rouge sombre, M. Ramsay a obtenu une base qui, par ses propriétés et par la compositoin de son chloroplatinate, s'est montrée être la piridine. Elle s'est donc formée d'après les réactions :

$$2(C^2H^2) + CHAz = C^2H^2\text{-}CHAz\text{-}C^2H^{-2}.$$

Cette belle synthèse, qui est une synthèse totale, confirme l'opinion d'un savant chimiste anglais, M. le professeur Dewer, qui considérait la piridine comme étant la benzine, dont un groupe (CH) serait remplacé par un atome d'azote triatomique.

[b] *Dérivés de la picoline.* — Entre autres composés de cette base, M. Ramsay prépara l'hydrocyanate en faisant agir le chlorhydrate de picoline sur le cyanate d'argent.

L'hydrocyanate de picoline est peu stable. Si l'on cherche à le distiller, il se dédouble en picoline et en cyamélide, un dérivé de l'acide cyanurique.

Le chloroplatinate de picoline, chauffé avec de l'eau entre 150 et 200°, donne deux produits : l'un, d'un jaune de soufre, est identique avec le corps $(C^6H^7Az)^2PtCl^4$, découvert par le professeur Anderson, de Glasgow; l'autre, d'un jaune sale, dont la composition répond à la formule

$$(C^6H^7Az)PtCl^4.$$

Ces deux composés se comportent d'une manière toute particulière à l'égard de la soude caustique.

Ils ne fournissent pas la picoline comme tous les autres composés du chlorure de platine avec les bases organiques.

Ce fait ne permet pas de dire en quel état le platine se trouve dans ces combinaisons.

Oxydation de la picoline. — En traitant cette substance par le permanganate de potasse, comme l'avait déjà fait le professeur Dewer, l'auteur obtient l'acide dicarbopiridénique,

$$C^5H^3Az \begin{matrix} \diagup CO.OH \\ \diagdown CO.OH \end{matrix}$$

découvert par le savant professeur de Cambridge.

Cet acide se présente sous trois formes distinctes : à l'état

anhydre, en aiguilles ou en lames larges et brillantes comme les cristaux de naphtaline ; à l'état hydraté, en prismes courts et transparents.

M. le Dr Ramsay prépara un grand nombre de sels de cet acide, notamment ceux des métaux alcalins et terroso-alcalins, de plomb, cuivre, cadmium, zinc et manganèse.

Parmi les réactions de l'acide dicarbopiridénique, l'auteur mentionne une belle coloration produite par les sels de ferrosum, sur l'acide, comme sur ses sels solubles.

Cette coloration est d'un rouge intense, semblable à celle engendrée par le sulfocyanate de potassium sur les sels ferriques. Le sel d'argent, presque insoluble dans l'eau, est le plus favorable à l'obtention de l'acide à l'état de pureté, soit qu'on le traite par l'hydrogène sulfuré, soit qu'on le décompose par l'acide chlorhydrique.

En traitant l'acide dicarbopiridénique par le perchlorure de phosphore, on en obtient le chlorure, corps blanc, cristallisable, fusible à 60°.5 — 61°, et dont le point d'ébullition est situé à 254°.

Chauffé avec l'ammoniaque, il donne l'amide

$$C^5H^3Az\begin{cases} CO.AzH^2 \\ CO.AzH^2 \end{cases}$$

fusible de 295°,5 à 297° et soluble dans beaucoup d'alcool.

Chauffée à une haute température, cette amide fournit un produit cristallisable, fusible au-dessus des 360°, que l'auteur suppose être une imide.

M. le Dr Ramsay prépara l'éther méthyldicarbopiridénique en traitant le chlorure d'acide par l'alcool méthylique, ou le sel d'argent par l'iodure de méthyle.

L'aldéhyde correspondant à cet acide a été obtenue par la méthode de Piria. L'étude de cette aldéhyde n'a pas été faite en raison de la faible quantité de produit obtenu.

L'acide dicarbopiridénique se dédouble, à une haute température, en anhydride carbonique et en piridine :

$$C^5H^3Az\begin{matrix} \nearrow CO.OH \\ \searrow CO.OH \end{matrix} = C^5H^3AzH^2 + 2CO^2.$$

Revenant sur les produits d'oxydation de la picoline, l'auteur fait remarquer que parmi ces produits on trouve les acides acétique et oxalique, et aussi un peu d'un acide azoté $C^6H^7AzO^2$, corps cristallisable et fusible à 217°.

Polymère de la picoline. — Comme la piridine, la picoline donne, sous l'influence du sodium, des composés polymériques, dont l'étude sera poursuivie par l'auteur.

Action physiologique des composés de picoline. — Avec la collaboration du docteur Mackendrick, M. le professeur Ramsay constata que les dérivés de picoline sont très-vénéneux, et que, d'une manière générale, l'intensité de l'action augmente avec la complexité de la molécule.

Les bases et les sels ont une action peu marquée; mais les dérivés à radicaux alcooliques (les éthers méthylique, éthylique, allylique) sont des poisons très-violents. Ils irritent les centres cérébraux et paralysent les membres inférieurs.

La dipiridine et la dipicoline sont douées de propriétés plus intenses encore. L'acide dicarbopiridénique, dont la saveur est un peu sucrée, possède des propriétés excitantes des plus exagérées : $0^{gr},08$ de ce corps font mourir un lapin en dix minutes.

A la suite de cette importante communication, M. Wurtz fait observer à M. le docteur Ramsay que les autres hydrocarbures acétyléniques, l'allylène, le crotonylène, par exemple, pourraient bien se prêter à la synthèse des bases homologues de la piridine.

M. *J. Béchamp* décrit une série d'expériences sur l'action des bases et des acides anhydres :

I. — *Actions des acides minéraux anhydres sur les bases minérales anhydres.* — Deux expériences sont rapportées par l'auteur : la combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'oxyde de baryum et celle de l'anhydride borique avec la chaux.

II. — *Action des acides organiques anhydres et des bases minérales anhydres.* — Dans cette partie de son travail, M. Béchamp a essayé l'action des anhydrides acétique, butyrique et caproïque sur les oxydes de baryum, de calcium, de plomb et de mercure.

En décrivant très-sommairement les conditions expérimentales de ses essais, l'auteur ajoute avoir obtenu des quantités de sels correspondant presque exactement aux quantités de bases employées.

III. — *Action des acides minéraux anhydres sur les oxydes des radicaux organiques anhydres.* — Pour ces composés, M. Béchamp cite les combinaisons des oxydes de méthyle et d'éthyle effectuées par MM. Dumas et Péligot et par M. Vetherill.

IV. — *Action des acides organiques anhydres sur les oxydes des radicaux organiques et anhydres.* — On a produit, quoique très-difficilement, de l'acétate et du butyrate d'éthyle en traitant l'oxyde d'éthyle par l'anhydride acétique, ou par l'anhydride butyrique.

M. Béchamp cite encore l'exemple de la combinaison directe, effectuée par M. Wurtz, de l'oxyde d'éthylène et de l'anhydride acétique.

De l'ensemble de ces expériences, M. J. Béchamp conclut :

1° Que dans un sel il y a deux *éléments :* un acide anhydre et une base anhydre;

2° Que, ces deux *éléments* s'unissant pour former un sel, la théorie de Lavoisier, qui ne considère que des acides et des bases anhydres, se trouve confirmée.

Discussion. — A la suite de la communication précédente, M. Wurtz fait observer que le fait de l'union directe de certains acides anhydres avec les oxydes est bien connu. Il conçoit qu'on l'ait invoqué comme un argument en faveur de la constitution dualistique des sels, selon l'idée de Lavoisier, mais il ne croit pas que l'argument soit bon. Il ne faut pas oublier, en premier lieu, que Lavoisier ne connaissait ni les hydracides ni les acides hydratés, et qu'en tout cas on ne tenait aucun compte, de son temps, de la formation de l'eau dans l'action des uns et des autres sur les oxydes ou sur les hydrates métalliques. La facilité et l'énergie avec lesquelles s'accomplissent ces dernières réactions semblent indiquer qu'elles représentent le mode de formation normal des sels. Au contraire, on remarque que l'union des acides anhydres avec les bases anhydres s'effectue avec une certaine difficulté,

ce qui semblerait extraordinaire dans l'hypothèse où une simple juxtaposition de ces éléments suffirait pour la formation d'un sel.

On sait que l'union de l'acide sulfurique anhydre avec la baryte, union qui donne lieu à un si brillant phénomène d'incandescence, n'a lieu qu'avec le secours de la chaleur, et qu'à une température peu élevée les vapeurs de l'anhydride sulfurique passent sur la baryte sans s'y combiner.

En second lieu, il ne faut pas oublier que l'action des hydracides sur les oxydes et sur les hydrates métalliques est tellement semblable à celle des acides oxygénés ordinaires (hydratés) sur les mêmes oxydes et hydrates, qu'il est bien difficile de ne pas rapprocher ces deux genres de réactions, comme il est difficile de rayer de la liste des sels le sel marin, qui a donné son nom à tous les autres. Davy et Dulong l'ont bien compris, et leur théorie, plus générale que celle de Lavoisier, doit être considérée comme un progrès sur cette dernière.

M. J. Béchamp ayant fait observer que l'acide acétique anhydre s'unit plus facilement à l'oxyde de plomb anhydre que l'acide acétique hydraté, fait qui semble contraire à l'opinion soutenue par M. Wurtz, ce dernier répond que le contraire a lieu avec l'oxyde d'argent. L'acide acétique hydraté s'y unit immédiatement avec dégagement de chaleur, pour former de l'acétate d'argent, tandis que l'acide acétique anhydre ne s'y unit que très-lentement, du jour au lendemain.

Pour débarrasser autant que possible l'acide acétique anhydre des traces d'acide hydraté qu'il peut renfermer, on l'a chauffé pendant quelque temps avec le zinc, puis on l'a distillé.

Que si, d'après M. Béchamp, l'anhydride acétique s'unit plus facilement à l'oxyde de plomb qu'il ne fait, d'après M. Wurtz, à l'oxyde d'argent, on pouvait expliquer ce fait en tenant compte de la constitution différente des deux oxydes, l'un formant une seule molécule d'acétate de plomb avec une seule molécule d'anhydride acétique; l'autre formant deux molécules d'acétate d'argent avec une seule molécule d'anhy-

dride acétique. Dans le premier cas, il y a combinaison pure et simple; dans le second cas, combinaison avec dédoublement de l'acide et de l'oxyde :

$$(C^2H^3O)^2O + PbO = (C^2H^3O^2)^2Pb.$$
$$(C^2H^3O)^2O + Ag^2O = 2C^2H^3O^2Ag.$$

D'autres membres de la section, MM. A. Béchamp, Terreil, Cazeneuve, ont pris part à la discussion, s'attachant plus particulièrement à interpréter l'action des acides anhydres sur le papier de tournesol, action invoquée par M. A. Béchamp. M. le professeur Gunning appelle l'attention sur un autre point, et prend la parole en ces termes :

« La question du dualisme des sels, sur laquelle on est en désaccord, semble, au premier abord, appuyée par l'expérience, et je suis heureux de voir à quel point on s'attache ici aux faits expérimentaux. Mais, si l'on remarque que des faits sont invoqués de part et d'autre, il semble qu'il faut chercher la cause de cette discussion dans la divergence des opinions théoriques. Or, ajoute M. Gunning, pour assister aujourd'hui à une discussion relative à la théorie ancienne et à la théorie actuelle, il *faut venir en France.* »

Revenant aux expériences de M. A. Béchamp, M. Gunning croit qu'elles ne sont pas à l'abri de la critique; car il suffit de la présence d'une trace d'eau pour changer totalement la nature de la réaction : une faible quantité d'eau donne lieu à la formation d'une certaine quantité d'acide hydraté; celui-ci, en se transformant en sel, met une nouvelle quantité d'eau en liberté, laquelle recommence le cycle des réactions.

(*La suite prochainement.*)

Charbon et septicémie; par MM. Pasteur et Joubert.

(Suite et fin) (1).

Plaçons-nous dans les conditions de MM. Jaillard et Leplat, mais avec pleine connaissance de cause. Je me suis rendu, le

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie,* novembre 1877.

13 juin, à l'établissement d'équarrissage de Sours, en compagnie de M. Boutet, vétérinaire à Chartres.

Le chef de l'établissement, M. Rabourdin, était prévenu et avait conservé les animaux amenés le matin. A notre arrivée ils étaient dépecés et au nombre de trois : un mouton mort depuis seize heures, un cheval mort depuis vingt à vingt-quatre heures environ, une vache morte depuis plus de quarante-huit heures, trois jours même, car elle avait été amenée d'une commune très-éloignée.

Je constatai sur place que le sang du mouton, dont la mort était récente, ne contenait que des bactéridies charbonneuses, que le sang du cheval contenait ces mêmes bactéridies et en outre des vibrions de putréfaction, qu'enfin la vache contenait surtout de ces derniers vibrions outre les bactéridies charbonnenses. Par l'inoculation on obtint, avec le sang du mouton, le charbon avec bactéridies pures; avec le sang du cheval et de la vache, la mort sans bactéridies. C'était donc le fait Jaillard et Leplat, et le fait Paul Bert.

Au moment de la mort par l'inoculation de ces deux derniers sangs à des cochons d'Inde, désordres épouvantables : tous les muscles de l'abdomen et des quatre pattes sont le siége de la plus vive inflammation. Çà et là, particulièrement aux aisselles, des poches de gaz; foie et poumons décolorés, rate de volume normal, mais souvent diffluente; sang du cœur non en amas agglutinatifs, quoique ce caractère soit des plus prononcés dans les globules sanguins du foie; le charbon ne l'offre jamais à un plus haut degré. Mais laissons ces détails sur les symptômes. Ce qui nous intéresse particulièrement, c'est la présence possible des organismes. Recherchons-les, dès l'instant de la mort, avant la mort même, dans les dernières heures de la vie. Chose curieuse, les muscles si enflammés par tout le corps sont imprégnés de vibrions, mobiles, anaérobies et ferments, ce qui explique l'existence des poches gazeuses et de la tuméfaction rapide. Le contact de l'oxygène paralyse tous les mouvements de ces vibrions sans toutefois faire mourir l'organisme; nous allons revenir sur ce fait. Mais le siége par excellence de notre vibrion se trouve dans la sérosité de l'abdomen, autour de l'intestin. Cette sérosité en est remplie, de

telle sorte que les viscères qui plongent dans cette cavité en sont recouverts. La moindre gouttelette d'eau qu'on promène à la surface du foie et de la rate en ramène à profusion et d'une grande longueur pour la plupart.

Pourquoi n'a-t-on pas signalé jusqu'ici une circonstance si générale dans le genre de mort qui nous occupe? Sans nul doute parce que l'étude du sang a toujours absorbé l'attention. Or non-seulement c'est dans le sang que les vibrions dont il s'agit passent en dernier lieu, mais dans ce liquide l'un d'eux prend un aspect tout particulier, une longueur démesurée, plus longue souvent que le champ du microscope, et une translucidité telle qu'il échappe facilement à l'observation ; cependant, quand on a réussi à l'apercevoir une première fois, on le retrouve aisément, rampant, flexueux, écartant les globules du sang comme un serpent écarte l'herbe dans les buissons. L'expérience suivante, facile à reproduire, démontre bien que ce vibrion passe dans le sang en dernier lieu, dans les dernières heures de la vie ou après la mort. Un animal va mourir de la putridité septique qui nous occupe, car cette maladie devrait être définie la *putréfaction sur le vivant*, si on le sacrifie avant sa mort et qu'on inocule d'une part la sérosité qui suinte des parties enflammées ou la sérosité intérieure de l'abdomen, ces liquides manifestent une virulence extraordinaire; qu'en même temps, au contraire, on inocule le sang du cœur recueilli avec le plus grand soin, afin de ne point le souiller par le contact de la surface extérieure du cœur ou des viscères, ce sang du cœur ne sera nullement virulent, quoiqu'il soit extrait d'un animal déjà putride et virulent dans plusieurs parties étendues de son corps. Le microscope ne signalera pas davantage dans ce sang la présence de vibrions septiques, quoique ces derniers pullulent et fourmillent dans le corps. Ajoutons que les sérosités dont nous venons de parler, si virulentes qu'elles amènent la mort par l'inoculation d'une très-petite fraction d'une seule goutte, perdent toute vertu si l'on commence par les filtrer par le moyen que j'ai mentionné à l'occasion du sang charbonneux et quoiqu'on inocule alors 10, 20 gouttes et davantage.

J'ai dit que notre vibrion septique avait, à l'abri de l'air,

des mouvements assez rapides, que le contact de l'air ou de l'oxygène supprime entièrement; pour autant le vibrion n'est pas tué, car au contact de l'oxygène il se transforme en corpuscules-germes, et du jour au lendemain un liquide rempli de filaments organisés n'est plus qu'un amas de points brillants d'une grande ténuité. Vient-on à introduire ces points dans le corps d'un cochon d'Inde ou dans un liquide approprié, ils se reproduisent en vibrions filiformes mobiles, et l'animal meurt avec tous les symptômes que je rappelais tout à l'heure.

Nous sommes maintenant en mesure de donner à l'expérience de M. Paul Bert une explication rationnelle.

Plaçons, en effet, le vibrion dans l'oxygène à haute tension; l'observation démontre qu'il s'y transforme en corpuscules brillants. Quelques heures suffisent à produire cet effet. La conservation de la virulence du sang après qu'il a subi l'action de l'oxygène à haute tension n'a donc rien que de naturel.

Placés dans l'alcool absolu, ces mêmes corpuscules gardent leur faculté de reproduction à la manière des corpuscules de la bactéridie charbonneuse. Il nous reste cependant à conduire notre démonstration aussi loin que nous l'avons fait pour les corpuscules de la bactéridie, c'est-à-dire à faire agir l'alcool sur les corpuscules brillants des vibrions septiques après qu'ils auront été purifiés de tout élément étranger par des cultures sans cesse répétées dans des milieux artificiels.

Une grave question reste à élucider. D'où provient le vibrion septique? Quoique ce sujet réclame encore de nouvelles études de notre part, je n'hésite pas à penser que le vibrion septique n'est autre que l'un des vibrions de la putréfaction, et que son germe doit exister un peu partout et par conséquent dans les matières du canal intestinal.

Lorsqu'un cadavre est abandonné à lui-même et qu'il renferme encore ses intestins, ceux-ci deviennent promptement le siége d'une putréfaction. C'est alors que le vibrion septique doit se répandre dans la sérosité, dans les humeurs, dans le sang des parties profondes. Cette opinion trouve sa justification dans les faits mentionnés ci-dessus, que M. Signol paraît avoir observés le premier, quoique d'une manière confuse.

M. Signol asphyxie un animal en pleine santé et il abandonne son cadavre quinze à vingt heures, et au bout de ce temps le sang devient septique, septique d'abord dans les veines profondes. Conjointement avec MM. Bouillaud et Bouley, j'avais été nommé membre d'une commistion chargée de juger le travail de M. Signol. A la fin du mois de juin 1876, M. Bouley et moi nous avons assisté aux expériences de M. Signol et nous avons vérifié le fait de la virulence du sang des veines profondes d'un cheval asphyxié la veille en pleine santé. Le vibrion septique existe donc parmi les vibrions de la putréfaction après la mort. J'ajoute, et mon savant confrère M. Bouley n'en a pas perdu le souvenir : c'est alors que j'ai vu pour la première fois le long vibrion écartant les globules du sang dans sa marche onduleuse et rampante. Outre M. Bouley, MM. Signol, Joubert et Chamberland assistaient à cette constatation. A cette époque toutefois la signification de ce fait nous échappait complétement.

Est-ce bien la première fois que j'apercevais ce vibrion? Ne serait-il pas de même nature que le vibrion-ferment du tartrate de chaux figuré dans mes *Études sur la bière* (à la page 280)? C'est ce que nous rechercherons par des expériences directes.

Et maintenant, si nous jetons un regard en arrière, nous voyons pourquoi la septicémie a pu souvent être confondue avec la maladie charbonneuse; leurs causes sont du même ordre. C'est un vibrionien qui produit la septicémie, comme le charbon est produit par une bactéridie. La nature des parasites est différente, l'un est mobile, l'autre immobile, mais ils appartiennent au même groupe ou à des groupes voisins. Les analogies et les différences des deux maladies n'ont rien que de très-naturel.

La septicémie ou putréfaction sur le vivant est-elle une maladie unique? Non ; autant de vibrions, autant de septicémies diverses, bénignes ou terribles ; c'est ce que nous montrerons dans une communication ultérieure, et c'est alors que nous aurons l'explication de ces inoculations de matières putrides qui bornent leurs effets à des phlegmons, à des abcès

suppuratifs et autres complications, que tous les auteurs qui ont écrit sur la septicité du sang ont remarqués.

Oserais-je ajouter, en terminant, que je serais bien surpris si les illustres praticiens qui font partie de cette Académie et qui m'écoutent ne songeaient pas en ce moment à l'étiologie des infections purulentes, suites des traumatismes grands ou petits, et à toute cette catégorie de fièvres pernicieuses, dites *putrides*.

Si je n'avais abusé déjà des moments de l'Académie par cette trop longue lecture, j'ajouterais quelques mots sur la spontanéité des maladies contagieuses, question qui divise les meilleurs esprits et qui était naguère l'objet d'une discussion étendue et approfondie devant l'Académie de médecine.

Supposons un instant, hypothèse d'ailleurs gratuite, que la fièvre typhoïde soit déterminée par un des nombreux vibrions de la putréfaction. La maladie sera contagieuse, puisqu'elle sera déterminée par un organisme microscopique. Sera-t-elle spontanée? Non, puisqu'elle procédera d'un être vivant, et que, dans l'état actuel de la science, la génération spontanée est une chimère. Pourrait-elle néanmoins être le résultat de causes banales? Oui, puisqu'elle serait déterminée par un des vibrions communs de la putréfaction. Quant à la rareté relative du mal dans cette supposition que le mal soit dû à un vibrion des putréfactions communes, je raconterai à l'Académie une très-curieuse circonstance de nos recherches. Je les avais entreprises avec l'idée de mener de front l'étude du charbon et de la septicémie. Je cherchai donc à produire celle-ci à l'aide du sang de bœuf abandonné à une putréfaction spontanée. Eh bien! pendant quatre mois, nous n'avons pas réussi à obtenir un sang vraiment septique, c'est-à-dire que dans aucun cas, la putréfaction étant abandonnée au hasard, sans ensemencement direct, le vibrion septique ne prit jamais naissance, au moins dans un état de pureté relative suffisant pour rendre le sang virulent. Or, on lit dans tous les auteurs que la septicité du sang s'obtient facilement en abandonnant du sang à lui-même.

C'est à des circonstances inverses de même ordre, c'est-à-dire à la purification de plus en plus grande, si l'on peut ainsi

parler, du vibrion septique, qu'il faut rechercher le fait de la virulence plus grande du sang septique au fur et à mesure de son passage répété dans le sang des animaux, comme cela résulte des beaux travaux des Drs Coze et Feltz, et surtout du Dr Davaine.

VARIÉTÉS.

Pharmacopée internationale. — Le Congrès médical tenu à Genève au mois de septembre dernier s'est occupé de la Pharmacopée internationale. Il a adopté pour sa rédaction les principes déjà formulés à Saint-Pétersbourg au mois d'août 1874, par le Congrès international des pharmaciens.

La Pharmacopée sera rédigée en latin; le système métrique y figurera à l'exclusion de tout autre; les températures seront indiquées en degrés centigrades. Ce recueil ne contiendra que les substances très-actives. Les dénominations des substances simples ou composées seront aussi simples que possible. Le minimum de substance active que devront renfermer les principales drogues sera rigoureusement déterminé. Le maximum des impuretés sera indiqué pour chaque produit. Les instruments usités en médecine et en chirurgie seront gradués d'une manière uniforme (1).

Une commission a été nommée par le Congrès international de Genève pour étudier la question de la Pharmacopée universelle. Elle est composée de :

MM. le docteur Wilkinson, de Manchester; docteur Marion Sims, de Paris; docteur Gubler, de Paris; docteur Edward Seguin, de New-York; docteur Méhu, pharmacien à Paris; M. Gille, pharmacien, professeur à Bruxelles; M. Madsen, pharmacien à Copenhague; M. Brun, pharmacien à Genève, secrétaire; M. J. Pacchiotti, pharmacien professeur à Turin, président.

Nécrologie. — Le professeur Aug. Husemann est mort à

(1) *Pharmaceutical Journal*, 6 octobre 1877.

Coire, à l'âge de 44 ans. On lui doit des recherches sur la carotine, la lycine, la bétaïne, la cytisine, l'elléborine et les réactions de la morphine et de la narcotine. En collaboration avec son frère Théodore, il a publié un traité de toxicologie, un livre remarquable (*Planzenstoffe*) sur les principes immédiats des végétaux, enfin un grand nombre d'autres travaux sur la chimie.

Donation. — Mme Louise Fould, veuve Thuret, a fait une donation de 200,000 francs, destinés à l'acquisition d'une propriété située à Antibes et qui serait affectée à la création d'un établissement scientifique rattaché comme annexe à l'enseignement des chaires de botanique et de culture des Facultés et du Muséum d'histoire naturelle de Paris.

La Cour d'appel de Paris, confirmant le jugement du tribunal correctionnel, vient de condamner M. N., docteur en médecine, et M. L., pharmacien, pour vente et annonce d'un remède secret.

M. Bourgoin, agrégé près l'École supérieure de pharmacie de Paris, est nommé professeur de pharmacie galénique à ladite École.

Académie de médecine. — Les condidats pour la place vacante dans la section de pharmacie ont été classés dans l'ordre suivant : 1° M. Riche; 2° M. Bourgoin; 3° *Ex æquo*, MM. Grassi et Méhu; 4° M. Prunier.

Service de santé militaire, pharmaciens. — Élèves nommés à la suite du concours de cette année : MM. Porcher, Roncin, Regnier et Labitte, *élèves de 1re année;* MM. Couton, Girard, Barthe et Lambetin, *élèves de 2e année;* MM. Dureal et Domergue, *élèves de 3e année.*

Service de santé de la marine. — Sont nommés *pharmaciens de 1re classe :* MM. Taillotte, Lapeyrère, Cazalis et Signoret; *pharmaciens de 2e classe* : MM. Durand, Cavalier et David; *aides-pharmaciens* : MM. Beaudean, Vilazel, Launois, Réland, Cavallier.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur le dosage de l'urée et de l'azote par l'hypobromite de soude. — Depuis qu'en 1870 M. Knop a, le premier, indiqué l'hypobromite de soude comme agent du dosage rapide de l'urée, des appareils nombreux ont été imaginés pour rendre l'opération aussi facile qu'exacte.

La solution d'hypobromite usitée aujourd'hui en Angleterre est celle qu'avait recommandée M. Knop dès 1870; on la prépare en dissolvant 100 grammes de soude caustique fondue dans 250 centimètres cubes d'eau, et ajoutant 25 centimètres cubes de brome. Cette liqueur a besoin d'être renouvelée assez fréquemment. Le commerce anglais vend des flacons renfermant, d'une part, la solution de soude caustique, et d'autre part, des tubes scellés à la lampe contenant des volumes proportionnés de brome pour un nombre déterminé d'expériences, de façon à éviter la manipulation désagréable du brome dans le laboratoire du médecin.

MM. W. J. Russell et S. H. West (1) ont fait de nombreuses expériences sur le dosage de l'urée à l'aide de l'hypobromite de soude et constaté que ce réactif ne donne pas plus que l'hypochlorite de soude employé par M. Leconte le total de l'azote indiqué par la théorie. Quand on opère sur l'urine, le volume d'azote dégagé de l'urée se trouve accru de l'azote partiellement dégagé des autres éléments azotés de l'urine. C'est ainsi que l'hypobromite alcalin séparait 35 p. 100 de l'azote total de l'acide urique, 82,5 p. 100 de l'acide hippurique, et 25 p. 100 de l'azote de la créatinine.

En se servant d'un appareil imaginé par eux, en opérant à la température de 65° F. (18°,3 C.), sans tenir compte de la tension de la vapeur d'eau, MM. Russell et West ont obtenu de

(1) *Journal of the chemical Society*, t. XVII, p. 749, année 1874.

1 décigramme d'urée 37^{cc},1 d'azote (moyenne de dix expériences), qui correspondent à 34^{cc},05 d'azote sec à la température 0° C. et à la pression 760 millimètres. D'autres expériences ont donné 33^{cc},77 et 33^{cc},80, moyenne 33^{cc},75.

Le même rendement d'azote a été constaté en ajoutant à de l'urine des poids exacts d'urée pure.

MM. Russell et West, comme la plupart des chimistes anglais, opèrent sur 5 centimètres cubes d'urine. Quand le volume de l'azote dépasse 30 centimètres cubes, ils étendent l'urine de son volume d'eau.

De son côté, M. A. Dupré (1) a fait construire un appareil, qui est à peu près la reproduction d'un appareil imaginé deux années plus tôt par M. Apjohn (2).

En faisant usage de l'appareil de M. Dupré, à la température ordinaire, la réaction est terminée en cinq minutes; vient-on alors à chauffer le mélange d'urée et d'hypobromite à 70° C., un nouveau dégagement de gaz se produit, équivalant à environ 4 p. 100 d'urée.

En opérant sur 1 décigramme d'urée (5 centimètres cubes d'une solution à 2 p. 100), et en chauffant finalement à 70° C. le mélange de la solution d'urée et d'hypobromite, M. A. Dupré a obtenu en moyenne 37^{cc},14 d'azote à la température 65° F. (18°,3 C.) et sous la pression 760 millimètres.

Ce nombre (37^{cc},14) est à très-peu près identique à celui (37^{cc},1) trouvé par MM. Russell et West avec un appareil différent.

Si maintenant M. A. Dupré opère à froid, avec son appareil, il obtient (moyenne de neuf expériences) 36^{cc},7 d'azote, sous la pression 760 millimètres, et à la température 65° F. (18°,3 C.).

M. Galley Blackley (3) a construit aussi un appareil pour le dosage de l'urée, qui n'est guère qu'une modification de celui de MM. Russell et West. Faute d'une figure, il m'est encore impossible de faire comprendre par une description les disposi-

---

(1) *Journal of the chemical Society*, mai 1877, p. 534.
(2) *Chem. News*, t. XXXI, p. 36 et *Year Book*, 1875, p. 145.
(3) *Journal of the chemical Society*, nov. 1876, p. 466.

tions adoptées. 5 centimètres cubes d'urine sont mis en expérience à chaque opération; le tube gradué qui sert à mesurer l'azote indique, non pas le volume de ce gaz, mais le poids d'urée correspondant. Ce nombre est multiplié par $\frac{100}{92}$ pour tenir compte de l'insuffisance du réactif à la décomposition complète de l'urée à froid.

MM. Maxwell Simpson et O'Keefe (1) ont imaginé un appareil pour le dosage de l'urée; ils n'obtiennent aussi que 33^{cc},85 d'azote sec sous la pression 760 millimètres et à la température 0° C. pour chaque décigramme d'urée pure.

MM. Ch. R. C. Tichborne a proposé l'hypobromite de soude comme agent de dosage de l'azote des engrais, du guano en particulier. Mais l'azote n'est pas dégagé en totalité de toutes les substances azotées; le réactif ne sépare que 66 p. 100 de l'azote total de l'acide urique; la gélatine, qui renferme 18,34 p. 100 d'azote, ne lui cède que 4,1 p. 100, et 12,3 p. 100 quand elle a été traitée par la potasse. La laine ne donne que 3,8 p. 100 d'azote au lieu de 17,93 qu'elle renferme réellement. Le sulfate d'ammoniaque donne le rendement théorique.

Essence de boldo (2). — Sous le nom d'*essence de boldo*, on a exposé à Vienne, en 1873, un liquide assez fluide, limpide, de couleur orangée, d'un jaune d'or à la lumière transmise, d'une odeur pénétrante de girofle, mêlée à celles de la térébenthine et du camphre. Cette essence, évaporée dans les mains, s'épaissit à la façon d'un baume. Sa densité à 18° est 0,9183. Sa solution éthérée est d'un jaune de soufre tirant sur le vert. L'iode réagit sur elle comme sur les essences de

(1) *Journal of the chemical Society*, mai 1877, p. 538.

A mon grand regret, je n'ai pas réussi à me procurer les dessins de ces divers appareils, sans lesquels toute description est à peu près inintelligible. En résumé, les expérimentateurs anglais sont unanimes à dire qu'à la température 0° C., sous la pression 760 millimètres, l'hypobromite de soude ne dégage que 34 centimètres cubes d'azote d'un décigramme d'urée, et non pas 37 centimètres cubes. C. Méhu.

(2) *Zeitschr. d. Allg. östern. Apotheker Vereines*, 10 janvier 1877.

lavande et de térébenthine. Elle fait explosion au contact de l'iode. Elle absorbe abondamment l'ammoniaque en même temps qu'elle perd son odeur; elle est alors colorée en vert-de-gris par une solution concentrée de perchlorure de fer (Hanausek).

Dosage de la laine mélangée au coton; par M. K. J. Bayer (1). — $0^{gr},5$ à $0^{gr},8$ de matière sont desséchés à 100° pour déterminer la proportion d'humidité, puis mis en digestion pendant douze heures dans 200 centimètres cubes d'un mélange contenant quatre volumes d'acide sulfurique et un volume d'eau. Au bout de ce temps, le liquide est décanté et le résidu soumis à l'action d'une égale quantité de ce même liquide pendant quatre ou cinq heures. Tout le coton s'est dissous. Les solutions acides sont réunies et additionnées de six fois leur volume d'un mélange à volume égal d'alcool et d'eau, puis filtrées. Si la matière essayée est teinte, on lave la matière colorante à l'alcool absolu bouillant. La matière est finalement traitée par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle soit libre de toute trace d'acide, desséchée à 100°, enfin pesée. Le poids, moins 2 p. 100, est celui de la laine. Ordinairement le poids de la substance tinctoriale est de 3 1/2 p. 100.

Extraction de la caféine du guarana; par M. Fr. W. Greene (2). — Le guarana finement pulvérisé est intimement mélangé avec trois fois son poids de litharge en poudre fine; on fait bouillir ce mélange avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'en cessant momentanément l'ébullition, le précipité se rassemble rapidement au fond du vase et le liquide qui le surnage soit clair et incolore. 15 grammes de guarana exigent à peu près 1 pinte (567 grammes) d'eau distillée; l'ébullition a besoin d'être maintenue pendant plusieurs heures pour que le liquide remplisse la condition précédente, aussi faut-il de temps en temps remplacer l'eau évaporée. On laisse refroidir le liquide,

(1) *Zeitschr. anal. Chem.*, 1876, p. 205.
(2) *American Journal of Pharmacy*, juillet 1877.

on le décante, on le filtre; cela fait, on reçoit le précipité sur le filtre, et on lave ce précipité à l'eau distillée bouillante, tant que le liquide filtré est précipitable par l'acide phospho-molybdique, ou par les chlorures d'or et de platine. Après quoi, on précipite le plomb du liquide filtré par un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on sépare le sulfure de plomb par une nouvelle filtration. La solution est évaporée au bain-marie, filtrée pour enlever un léger dépôt de soufre, enfin concentrée et abandonnée à la cristallisation. La caféine cristallisée exprimée entre des feuilles de papier à filtre est d'un blanc parfait; on lui fait subir une seconde cristallisation. Les eaux mères concentrées donnent un nouveau dépôt de caféine cristallisée qu'une nouvelle cristallisation dans l'alcool affaibli et bouillant rend incolore et parfaitement pure.

Ce mode opératoire a donné un rendement de 5,05 de caféine p. 100 de guarana.

La diphénylamine, son emploi comme réactif de l'acide nitrique et de l'acide nitreux (1). — La diphénylamine $C^{24}H^{11}Az$ ou $AzH(C^{12}H^{5})^{2}$ est une base dérivée de l'éther phénique ($C^{12}H^{5}O^{2}H$) par la substitution du phényle ($C^{12}H^{5}$) à un atome d'hydrogène de l'aniline $C^{12}H^{7}Az$ ou ($Az(C^{6}H^{5})H^{2}$). Pour faire usage du réactif, M. N. H. Martin conseille d'en prendre un fragment de la grosseur d'un grain de moutarde, de le placer dans un tube de verre, d'y ajouter un peu d'acide sulfurique et une ou deux gouttes d'eau pour élever la température et dissoudre le réactif. Si l'on verse alors à la surface de cette liqueur une petite quantité de la liqueur qui contient de l'acide nitrique, il se manifeste une magnifique coloration bleue, parfaitement stable, à la surface de contact des deux liquides. Le réactif décèle 1 gramme d'acide azotique dissous dans 10 litres d'eau, et accuse la présence de l'acide nitreux dans une solution d'une partie d'azotite de potassium dans 30,000 parties d'eau. C. Méhu.

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, sept. 1877, p. 230.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Action du gaz chlorhydrique sec sur les sulfates; par M. C. Hensgen (1). — On admet généralement que l'acide sulfurique déplace l'acide chlorhydrique des chlorures à peu près dans toutes les conditions. Cette opinion est beaucoup trop exclusive. Il y a quelque temps, en effet, dans le courant de ses recherches thermo-chimiques, M. Thomsen a observé que dans les liqueurs très-diluées, l'acide chlorhydrique décompose au contraire les sulfates : un équivalent d'acide chlorhydrique peut enlever à un équivalent de sulfate les deux tiers de la base. Les recherches de M. Hensgen établissent que l'on arrive à un résultat semblable lorsqu'on opère en l'absence de l'eau.

Le gaz chlorhydrique sec n'agit pas à froid sur le sulfate de potasse; à 100° l'action est peu marquée, mais elle augmente avec la température et à 360° on voit distiller une notable proportion d'acide sulfurique. Au rouge naissant, presque tout l'acide sulfurique est déplacé.

Il en est de même pour le sulfate de soude sec. Le sulfate de soude cristallisé avec 10 équivalents d'eau est décomposé par le gaz chlorhydriqne dès la température ordinaire : il fond d'abord dans son eau de cristallisation en absorbant une grande quantité de chaleur, puis la température s'élève et du chlorure de sodium se dépose à l'état cristallin; la production de ce chlorure correspond presque exactement à la quantité de sulfate de soude traité.

Le sulfate de lithine se conduit comme celui de soude.

Les sulfates alcalino-terreux sont presque complétement décomposés au rouge naissant par le gaz chlorhydrique sec. Ce

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1171.

fait avait d'ailleurs été observé précédemment par M. Boussingault.

Dans les mêmes conditions le sulfate de magnésie sec n'est attaqué que partiellement, même au rouge naissant. Le gaz chlorhydrique sec agissant à froid sur le sulfate de magnésie cristallisé enlève à celui-ci un équivalent d'eau de cristallisation, mais ne déplace pas l'acide sulfurique.

Le sulfate de cuivre desséché semble former avec l'acide chlorhydrique une combinaison instable qui perd son acide chlorhydrique à l'air sec. A chaud, l'action est nulle. Avec le sulfate de cuivre monohydraté, le gaz chlorhydrique se combine à froid en donnant la même réaction que le sel sec. Ces faits avaient été observés en 1836 par Kane. D'ailleurs, la nature des composés ainsi formés reste à élucider. Ces réactions présentent cependant un réel intérêt puisqu'elles semblent jouer un rôle important dans un procédé de fabrication du chlore dû à M. Deacon et appliqué aujourd'hui industriellement en Angleterre. Ce procédé consiste à faire passer sur des matières poreuses imprégnées de sulfate de cuivre et chauffées un mélange de gaz chlorhydrique et d'air : sous l'influence inexpliquée du sel de cuivre, l'acide chlorhydrique et l'oxygène de l'air donnent du chlore et de la vapeur d'eau. Or, la combinaison de sulfate de cuivre et d'acide chlorhydrique mentionnée plus haut dégage du chlore et de la vapeur d'eau, quand on la chauffe dans un courant d'air ou d'oxygène : il est donc possible que le rôle du sulfate de cuivre dans le procédé Deacon, soit dû à la formation du composé en question et à sa décomposition au contact de l'air chaud.

Le sulfate de cuivre à 5 équivalents d'eau se transforme complétement en chlorure de cuivre.

On voit, en résumé, que les exemples de décomposition des sulfates par l'acide chlorhydrique sont assez nombreux.

Sur l'acide isomalique; par MM. Schmæger (1). — L'acide succinique ordinaire se rattache à la série éthylénique par une relation simple; l'éther dicyanhydrique du glycol éthylénique

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIV, p. 77.

est le nitrile succinique. C'est sur ce fait qu'on s'est appuyé pour obtenir synthétiquement l'acide succinique. M. Wichelhaus a montré, il y a quelques années, que l'acide de même composition, $C^8H^6O^8$, obtenu par M. Muller au moyen de l'acide propionique, est un isomère de l'acide succinique ordinaire : cet acide *isosuccinique* peut être préparé au moyen des réactions suivantes :

$$C^6H^5ClO^4 + KC^2Az = KCl + C^6H^5(C^2Az)O^4.$$

Acide chloropropionique. — Cyanure potassique. — Acide cyanopropionique.

$$C^6H^5(C^2Az)O^4 + 2KHO^2 = AzH^3 + C^8H^4K^2O^8.$$

Acide cyanopropionique. — Isosuccinate de potasse.

L'acide succinique ordinaire se transforme en acide malique lorsqu'on fixe sur lui deux équivalents d'oxygène. Cette oxydation s'effectue nettement au moyen de l'acide monobromosuccinique par une réaction aujourd'hui classique

$$C^8H^5BrO^8 + KHO^2 = KBr + C^8H^6O^{10}.$$

Acide bromosuccinique. — Acide malique.

On doit dès lors se demander ce que donnera dans les mêmes conditions l'acide isosuccinique. Telle est la question que M. Schmœger a résolue.

L'auteur a préparé l'acide isosuccinique par la méthode indiquée en 1870 par M. Byk (1) en la modifiant un peu. Du lactate de chaux, séché et pulvérisé, est mélangé dans une cornue bien refroidie avec 3 parties et demie de perchlorure de phosphore, on distille et l'on traite le liquide distillé (chlorure propionique) par de l'alcool absolu : l'addition d'eau au mélange alcoolique en précipite de l'éther chloropropionique. Dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, on fait bouillir un mélange de 50 parties d'éther chloropropionique, 40 parties de cyanure de potassium pur, 20 parties de potasse caustique et 100 ou 150 parties d'eau; on prolonge l'ébullition jusqu'à disparition de la couche d'éther. Il est utile de ne pas augmenter la dose de potasse indiquée. Le produit obtenu, additionné d'acide sulfurique cède à l'éther l'acide isosuccinique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. I, p. 19.

L'acide isosuccinique purifié peut être transformé en son dérivé monobromé beaucoup plus aisément que l'acide succinique ordinaire. On chauffe à 100° en tubes scellés 15 grammes de cet acide avec 21 grammes de brome et 100 grammes d'eau. Après trois heures le brome a disparu. Pour obtenir l'acide isomalique, il n'est pas nécessaire de purifier l'acide isobromosuccinique ; il suffit de chasser partiellement l'acide bromhydrique de la liqueur en y faisant passer un courant d'air, puis de la traiter par l'oxyde d'argent en excès. La réaction terminée, on se débarrasse de l'argent mis en solution par l'acide sulfhydrique, puis on précipite l'acide isomalique par l'acétate de plomb, et enfin on décompose par l'acide sulfhydrique le malate de plomb lavé et mis en suspension dans de l'eau distillée. Par évaporation de la liqueur filtrée, on obtient des cristaux d'acide isomalique. Ce corps constitue des prismes d'apparence clinorhombiques, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles vers 100°, s'altérant dès cette même température, et plus rapidement à 160°, en donnant de l'acide carbonique et de l'acide lactique

$$C^8H^6O^{10} = C^2O^4 + C^6H^6O^6.$$

L'auteur n'a pas obtenu d'isomalates cristallisés.

Dosage volumétrique du zinc; par M. C. Fahlberg (1). — Le principe de la méthode conseillée par l'auteur est le suivant. Si à une solution d'un sel de zinc on ajoute du ferrocyanure de potassium, le métal est précipité à l'état de ferrocyanure : tant que le zinc est en excès, le liquide obtenu ne colore pas en brun l'azotate d'urane, mais dès que du ferrocyanure ne trouvant plus de zinc à précipiter reste libre, le mélange se colore en brun par le réactif indiqué.

On opère en liqueur chlorhydrique et acide, sans que le manganèse ou l'alumine puissent altérer les résultats. S'il s'agit de doser le zinc dans un minerai, par exemple, on attaque par l'eau régale, on précipite les métaux des premières sections par l'hydrogène sulfuré, puis le fer par l'ammoniaque et l'on

---

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 179.

neutralise par l'acide chlorhydrique la liqueur alcaline filtrée. Après addition de 10 ou 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, on titre la liqueur obtenue avec une solution de ferrocyanure dont chaque centimètre cube correspond à 1 centigramme de zinc; on détermine le terme de la réaction en mettant en contact sur une lame de porcelaine une goutte de solution de nitrate d'urane et une goutte de l'essai. On obtient, d'après l'auteur, des résultats satisfaisants.

Dosage d'un certain nombre de métalloïdes dans les matières organiques; par M. G. Bruckmann (1). — Nous nous bornerons à faire connaître ici le principe de la méthode proposée par l'auteur.

La substance organique dans laquelle il s'agit de doser le chlore, le phosphore, l'arsenic ou le soufre est brûlée au moyen d'un courant de gaz oxygène et les produits de la combustion sont dirigés sur de la chaux; celle-ci arrête le chlore à l'état de chlorure et les autres métalloïdes à l'état de composés oxygénés. On termine le dosage par les méthodes habituelles. Pour le brome et l'iode on opère de même en substituant seulement à la chaux de la chaux sodée.

On opère dans un tube de verre peu fusible de 12 millimètres de diamètre environ et ouvert à ses deux extrémités. On y introduit : 1° une feuille de platine roulée en spirale et formant un tampon de 2 centimètres de longueur; 2° de la chaux granulée dont les grains ont plus d'un millimètre de diamètre, ou de la chaux sodée de même forme, sur une longueur de 10 centimètres seulement; 3° un second tampon de platine semblable au premier, ou dans le cas du phosphore et de l'arsenic une petite couche de verre pilé peu fusible; 4° une colonne d'amiante de 15 centimètres de longueur destinée à empêcher la production d'explosions portant sur un volume gazeux notable; 5° la substance pesée et placée soit dans une nacelle, soit dans une ampoule. L'extrémité du tube vers laquelle se trouve la matière à analyser est fermée par un bouchon que traverse un tube fin destiné à amener l'oxygène. On

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XV, p. 187.

commence par chauffer la chaux, puis, lorsque celle-ci est portée au rouge, on fait passer l'oxygène et l'on opère la combustion en maintenant toujours ce gaz en excès. Si la matière à analyser est très-volatile et susceptible de donner des explosions capables de perdre l'analyse, il est bon de faire passer d'abord cette matière sur l'amiante par volatilisation avant de faire passer l'oxygène. Il est souvent avantageux de mélanger les matières avec un peu de chaux et de les introduire dans le tube à combustion sur une nacelle de platine.

La chaux et la chaux sodée dont on fait usage doivent être chimiquement pures. La dernière doit être peu fusible.

La combustion terminée, tous les métalloïdes à doser se retrouvent dans les premiers centimètres cubes de la colonne de chaux, si l'opération a été bien menée. Dans ce cas, quelque petite que soit la quantité de chaux employée, on a un contrôle de l'exactitude de l'analyse en séparant les deux derniers centimètres de chaux et en constatant qu'ils ne contiennent pas trace de l'élément à doser.

Le chlore, le brome et l'iode sont dosés à l'état de sels d'argent, en ayant soin pour les deux derniers de détruire les composés oxygénés. Le soufre est pesé à l'état de sulfate de baryte; le phosphore et l'arsenic sont déterminés volumétriquement par l'azotate d'urane.

Cette méthode, dont l'application est délicate et exige beaucoup de précautions indiquées par l'auteur, peut être surtout avantageuse pour les matières pauvres, parce qu'elle permet d'opérer sur des quantités assez fortes de substance.

Sur l'apiol; par M. E. von Gerichten (1). — L'apiol tel que l'ont préparé MM. Joret et Homolle (voir ce recueil, t. XXVIII, p. 212) n'est pas la substance que M. von Gerichten a étudiée sous ce nom; toutefois il doit la contenir. En effet, l'auteur nomme apiol une matière camphrée cristallisée en fines aiguilles, qui passe avec d'autres composés quand on distille les semences de persil avec de l'eau. Ce camphre de persil s'ob-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1477.

tient encore quand on reprend par l'éther l'extrait alcoolique de semences de persil ; il a d'ailleurs été étudié par divers chimistes. D'après Liedenborn, sa formule serait $C^{24}H^{14}O^{8}$.

Il constitue des aiguilles incolores, longues, cassantes ; fusible à 30°, il bout vers 300°. Ses cristaux ont pour densité 1,015. Fondu, il donne un liquide restant facilement en surfusion. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge.

Maintenu à ébullition avec de la potasse alcoolique, le camphre de persil se transforme en un nouveau composé que l'eau précipite du mélange et qui constitue des lamelles nacrées fusibles à 53°,5, solubles dans l'alcool et l'éther, transformables par les oxydants en dérivés cristallisés. L'auteur a trouvé dans ce produit 64,9 — 65,8 de carbone et 5,4 — 5,6 d'hydrogène. L'eau mère dont on a séparé le corps précédent fournit, après évaporation, des aiguilles jaunes, longues, brillantes, fusibles à 114°, insolubles dans l'eau, solubles dans la potasse avec coloration rouge que l'hydrogène naissant fait disparaître.

Sur un hydrate de chlorure de sodium; par M. E. Bevan (1). — En laissant refroidir une solution chlorhydrique chaude de sel marin, M. Bevan a obtenu des cristaux contenant 5,48 pour 100 d'eau et fort peu d'acide chlorhydrique. Cet hydrate n'a qu'une existence éphémère, il perd bientôt son eau en se transformant en cristaux cubiques anhydres.

E. Jungfleisch.

---

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 17.

SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

La Société de pharmacie de Paris reconnue comme établissement d'utilité publique. — Rapport de la commission.

Messieurs,

Dans la séance du 8 décembre 1876, une proposition était faite à la Société de pharmacie par un de ses membres, tendant à ce que la Société, si elle le jugeait à propos, fît les demarches nécessaires pour obtenir de l'État d'être reconnue comme *établissement d'utilité publique.* — Vous avez à l'unanimité accueilli cette proposition.

Dans la séance du 4 avril 1877, vous avez décidé qu'une commission composée de MM. Bussy, président, Baudrimont, Blondeau, Boudet, Dubail, Grassi, Poggiale et Schaeuffele, à laquelle devaient s'adjoindre les membres du bureau, lui présenterait un *rapport complet* sur cette question si importante pour l'avenir de la Société.

Dans la séance du 2 mai, vous avez entendu le rapport lu, au nom de la commission, par M. Dubail, et vous en avez adopté les conclusions en ce qui touche les statuts et le règlement intérieur revisés.

En juin, le rapporteur vous a donné lecture de la notice qui retrace l'histoire de la Société depuis sa fondation, et vous avez approuvé cette notice.

La commission ayant satisfait aussi complétement que possible au vœu exprimé par la Société, a dû, pour achever la mission qui lui était confiée, se mettre en rapport avec les préfectures de la Seine et de police, le ministère de l'Instruction publique et le Conseil d'État. Elle a dû se soumettre aux prescriptions de ces diverses autorités, remanier les statuts pour les conformer au modèle et au cadre imposés par le Conseil d'État, modifiant seulement la forme sans rien changer au fond, enfin

annexer à son dossier les statuts ainsi coordonnés à nouveau et devenus obligatoires pour la Société. Elle y a joint la notice historique également exigée, la liste générale de ses membres, puis les procès-verbaux des séances de la Société qui se rapportent au vœu exprimé par elle, la requête du président qui formule en son nom la demande de reconnaissance d'utilité publique.

Nous avons aujourd'hui la satisfaction de vous annoncer que le Conseil d'Éltat, dans son assemblée du 7 août dernier, ayant émis un avis favorable, le ministre de l'Instruction publique a été autorisé à notifier officiellement au président de notre Société cet avis que la Société était reconnue comme établissement d'utilité publique, et à lui transmettre en même temps ampliation du décret signé le 5 octobre courant par M. le président de la République qui lui confère cette qualité.

Le but que s'était proposé la Société étant atteint, nous espérons, Messieurs, qu'elle sera, comme les membres de sa commission, satisfaite de ce résultat heureux. Cette position nouvelle est appelée, et pour le présent et pour l'avenir, à servir utilement ses intérêts et à augmenter encore la considération générale dont jouit depuis près d'un siècle la Société de pharmacie de Paris.

Qu'il nous soit permis en terminant, Messieurs, de demander que la Société vote des remercîments à M. Blondeau, membre de la commission, dont le dévouement aussi actif qu'efficace a contribué pour beaucoup à abréger les délais et à hâter la délibération du Conseil d'État.

Les membres de la commission :

Bussy, président, Baudrimont, Blondeau, Boudet, Grassi, Poggiale, Schaeuffele et Dubail, rapporteur.

MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE, DES CULTES ET DES BEAUX-ARTS.

DIRECTION DES SCIENCES ET DES LETTRES.

Bureau des travaux historiques et des sociétés savantes.

Objet :
Envoi d'une ampliation de décret et d'un exemplaire des statuts modifiés.

Paris, le 5 octobre 1877.

Monsieur le président,

J'ai l'honneur de vous adresser ci-jointe, pour être mise dans les archives de la Société de pharmacie de Paris, ampliation d'un décret en date de ce jour qui donne à cet établissement la reconnaissance légale.

Je vous adresse également un exemplaire des statuts modifiés par le Conseil d'État.

Je vous prie, dès que ces statuts seront réimprimés conformément à ce type, de m'en faire parvenir deux exemplaires qui seront joints au dossier de la Société.

Recevez, Monsieur le président, l'assurance de ma considération très-distinguée.

Le ministre de l'Instruction publique, des Cultes et des BeauxArts,

BRUNET.

M. Marais, président de la Société de pharmacie.

DÉCRET

Le président de la République française

Sur le rapport du ministre de l'Instruction publique, des Cultes et des Beaux-Arts,

Vu la demande formée le 14 juin 1877 par la Société de pharmacie de Paris, à l'effet d'être reconnue comme établissement d'utilité publique;

Vu les statuts de ladite Société, l'état de sa situation financière et les autres pièces à l'appui de sa demande;

Vu l'avis favorable du préfet de la Seine;

Le Conseil d'État entendu,

DÉCRÈTE :

Art. 1er. — La Société de pharmacie de Paris est reconnue comme établissement d'utilité publique.

Art. 2. — Les statuts sont approuvés tels qu'ils sont ci-annexés; aucune modification ne pourra y être apportée sans l'autorisation du gouvernement.

Art. 3. — Le ministre de l'Instruction publique, des Cultes et des Beaux-Arts est chargé de l'exécution du présent décret.

Fait à Paris, le 5 octobre 1877.

Signé Mal DE MAC-MAHON.

Par le président de la République,

Le ministre de l'Instruction publique, des Cultes et des Beaux-Arts,

Signé J. BRUNET.

Pour ampliation,

Le chef du Cabinet et du secrétariat,

Signé E. DECOUX-LAGOUTE.

STATUTS.

But et organisation.

I.

La Société de pharmacie a pour objet de resserrer les liens

de la confraternité entre les pharmaciens de la France et de l'étranger, et de travailler au perfectionnement de l'art pharmaceutique, comme au progrès des sciences qui s'y rapportent.

II.

La Société se compose de membres résidants, de membres honoraires, d'associés libres, de correspondants nationaux et de correspondants étrangers.

III.

Les membres résidants doivent être pharmaciens.

Les associés libres sont choisis parmi les savants domiciliés à Paris et qui se sont distingués dans les sciences naturelles, physiques ou médicales.

IV.

Le Bureau se compose de six membres :
Un président;
Un vice-président;
Un secrétaire général;
Un secrétaire annuel;
Un trésorier;
Un archiviste.

V.

Le président, le vice-président et le secrétaire annuel sont nommés pour un an, le trésorier pour trois ans, le secrétaire général et l'archiviste pour six ans.

VI.

Les élections se font par bulletins individuels et à la majorité absolue des suffrages.

Les membres résidants seuls y prennent part.

VII.

Le Bureau est chargé de l'administration e la Société.

VIII.

Le président représente la Société dans tous les actes de la vie civile; il règle l'ordre des séances, il met aux voix les propositions, proclame les décisions de l'assemblée, et signe, avec le vice-président et les secrétaires, les actes émanés de la Société.

IX.

Le trésorier est chargé de la comptabilité; il n'acquitte aucune dépense sans le visa du président et du secrétaire général. A la fin de chaque année les comptes sont vérifiés par deux commissaires qui en font un rapport à la Société.

X.

L'archiviste est chargé, avec le concours du secrétaire général, de la conservation des manuscrits, des livres et de tous les objets appartenant à la Société. A la fin de chaque année, deux commissaires désignés par le Bureau examinent l'état des archives et en font un rapport à la Société.

XI.

Pour subvenir aux dépenses, chaque membre résidant paye, en entrant dans la Société, un droit de diplôme fixé à 20 francs. Tout membre résidant paye en outre une cotisation annuelle fixée à 40 francs.

Le droit de diplôme pour les correspondants nationaux est fixé à 10 francs.

XII.

Toute dépense ordinaire est réglée par le Bureau.

Toute dépense extraordinaire est votée par la Société, sur le rapport d'une commission à laquelle s'adjoint le trésorier.

XIII.

Sur l'initiative du Bureau, à des époques qu'elle déterminera

par un vote spécial, la Société proposera des sujets de prix. La valeur des prix sera fixée en raison de l'importance des sujets. Les mémoires envoyés au concours seront examinés par une commission nommée au scrutin. Cette commission choisit dans son sein son président.

XIV.

Indépendamment des prix proposés, dont il est fait mention dans l'article précédent, la Société décerne à la fin de l'année, s'il y a lieu, une médaille d'or de la valeur de 300 francs, à l'auteur de la meilleure thèse soutenue devant l'École supérieure de pharmacie de Paris, et d'une à trois mentions honorables si d'autres thèses en sont jugées dignes (1).

XV.

Chaque année, la Société tient une séance publique pour la distribution des prix ; le programme de cette séance est arrêté dans celle qui la précède.

Fonds social.

XVI.

Les délibérations relatives à des acquisitions ou échanges d'immeubles et acceptations de donations et legs, doivent être soumises à l'autorisation préalable du gouvernement.

XVII.

Le fonds social se compose :

(1) La commission des prix sera chargée de l'examen de ces thèses. Les membres de la commission reçoivent un jeton de présence à chacune de ses réunions.

1° Du produit des cotisations annuelles (1).
2° Du droit de diplôme;
3° Des capitaux de toute nature appartenant actuellement à la Société;
4° Des dons, legs, subventions et autres libéralités.

XVIII.

Les recettes de la Société sont placées en rentes sur l'État, en actions de la Banque de France, en obligations de chemins de fer français dont le minimum d'intérêt est garanti par l'État.

Dispositions générales des statuts.

XIX.

Dans le but de maintenir l'honneur de la profession, la Société de pharmacie n'admettra et ne conservera dans son sein aucun pharmacien qui, par des actes blâmables et en particulier par des annonces de médicaments, au moyen des journaux ou par toute autre voie, compromettrait sa considération et la dignité de la Société.

La Société confie à son Bureau le soin d'avertir confidentiellement celui de ses membres qui aurait pu contrevenir aux dispositions du présent article. En cas d'insuffisance de cet avis, le Bureau en réfère au jugement de la Société réunie en assemblée générale et en comité secret.

XX.

Des modifications ne pourront être apportées aux présents statuts que sur la proposition du Bureau. Elles seront ensuite adoptées par l'assemblée générale des membres de la Société, convoqués spécialement à cet effet.

---

(1) Le recouvrement de ces cotisalions est fait par semestre.

Si l'assemblée convoquée ne réunit pas trente membres, une nouvelle convocation sera faite.

Les résolutions prises dans cette deuxième réunion seront valables, quel que soit le nombre des membres présents. Elles seront soumises ensuite à l'approbation du gouvernement.

Un règlement arrêté par le Bureau déterminera les conditions de l'administration intérieure et toutes les dispositions propres à assurer la pleine exécution des statuts.

Il sera communiqué au ministre.

XXI.

En cas de dissolution, il sera statué par la Société, convoquée extraordinairement, sur l'emploi et la destination ultérieurs des biens-fonds, livres, etc., appartenant à la Société, sauf approbation du gouvernement. Dans cette circonstance, la Société devra toujours respecter les clauses stipulées par les donateurs, en prévision du cas de dissolution.

RÈGLEMENT INTÉRIEUR.

I.

Le nombre des membres résidants est fixé à 60, celui des associés libres à 20, celui des correspondants nationaux à 120. Le nombre des correspondants étrangers, ainsi que des membres honoraires, n'est pas limité.

Le titre de membre honoraire peut être réclamé par tout membre résidant, âgé de soixante ans, ou inscrit sur le tableau depuis vingt-cinq ans révolus.

Tout membre quittant le département de la Seine devient, sur sa demande, correspondant national.

Les membres correspondants sont choisis parmi les pharmaciens et les savants nationaux et étrangers.

II.

A la fin de l'année, le vice-président passe de droit à la présidence pour l'année suivante.

III.

L'élection des membres du Bureau a lieu, chaque année, dans la séance de décembre. Les membres résidants en sont prévenus par une convocation spéciale.

IV.

Le président ne peut être réélu qu'après un intervalle de dix années. Le secrétaire géneral, le trésorier et l'archiviste peuvent seuls être réélus immédiatement.

V.

Le plus ancien des présidents inscrits au tableau a le titre de président honoraire et prend place au Bureau, à côté du vice-président.

VI.

Le Bureau fait partie de la commission des prix ; il décide la convocation des assemblées extraordinaires ; il est chargé de maintenir le règlement. Il désigne les commissaires près des Sociétés savantes.

Le président et le secrétaire général font de droit partie de toutes les commissions, avec voix consultative.

En cas d'absence du président, le vice-président le remplace ; à défaut du vice-président, il est suppléé par le président honoraire ou le plus ancien président présent à la séance.

VII.

Le secrétaire général est dépositaire des procès-verbaux ; il est chargé de tout ce qui concerne la correspondance et l'expédition des actes de la Société.

VIII.

Le secrétaire annuel rédige les procès-verbaux des séances et les transcrit sur un registre spécial. Il supplée le secrétaire général en cas d'absence.

IX.

Tout membre qui aura refusé de payer sa cotisation pendant une année sera considéré comme démissionnaire. La Société, réunie en comité secret, prononce sa radiation.

X.

Chaque membre titulaire, présent à une séance de la Société, reçoit un jeton.

Travaux de la Société.

XI.

Les séances ordinaires ont lieu le premier mercredi de chaque mois, et s'ouvrent à deux heures précises.

La feuille de présence est close à deux heures et demie.

XII.

Les lectures ont lieu dans l'ordre suivant :

1° Le procès-verbal de la séance précédente;

2° La correspondance;

3° Les rapports des commissaires près les Sociétés savantes;

4° Les rapports des commissions sur les mémoires manuscrits, sur les mémoires de pharmacie imprimés dans les journaux périodiques et sur les ouvrages imprimés;

5° Les mémoires et communications des membres résidants;

6° Les communications des correspondants ou des savants étrangers à la Société.

XIII.

Le président nomme les commissions chargées d'examiner les travaux soumis au jugement de la Société.

Ces commissions sont composées de trois membres.

Admissions.

XIV.

Tout candidat au titre de membre résidant doit en faire la demande par écrit. Cette demande doit être appuyée par deux membres résidants.

Le candidat doit avoir communiqué à la Société un mémoire manuscrit ou une dissertation imprimée sur un sujet du domaine des connaissances pharmaceutiques.

XV.

Pour chaque nomination, le président désigne une commission de trois membres chargée de faire un rapport sur les titres des candidats. Ce rapport est lu et discuté en comité secret. L'élection a lieu dans la séance suivante. Quand il s'agit de l'élection d'un membre résidant, une convocation spéciale appelle les membres de la Société à y prendre part.

Il ne peut être nommé qu'un membre résidant dans la même séance.

XVI.

L'élection des associés libres et des correspondants est soumise aux mêmes conditions que celle des membres résidants.

Plusieurs correspondants pourront être nommés dans la même séance.

Dispositions générales du règlement.

XVII.

Au décès d'un membre de la Société, le président désigne quatre membres pour assister à ses obsèques.

XVIII.

Toute proposition tendant à modifier le présent règlement,

si elle est prise en considération, donne lieu à la convocation d'une assemblée extraordinaire.

LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE.

Membres résidants.

MM. Adrian, 8, rue de la Perle.
Baudrimont, 47, quai de la Tournelle.
Blondeau, 66, rue de Vaugirard.
Boudet, 30, rue Jacob.
Bouis, à la Monnaie.
Bourgoin, à l'hôpital des Enfants malades.
Bourrières, 6, rue Meslay.
Boymond, 21, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
Bussy, 3, place Saint-Michel.
Comar, 31, rue de Cléry.
Coulier, 26, rue Gay-Lussac.
Delpech, 23, rue du Bac.
Desnoix, 17, rue Vieille-du-Temple.
Dubail, 50, rue d'Amsterdam.
Duquesnel, 42, faubourg Saint-Denis.
Gondard, 176, rue Saint-Honoré.
Grassi, 40, boulevard Haussmann.
Guichard, à Charenton.
Hoffmann, 242, rue du Faubourg-Saint-Martin.
Hottot, 21, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
Jungfleisch, 11, quai d'Anjou.
Latour, 46, rue du Château-d'Eau.
Lebaigue, 78, rue Vieille-du-Temple.
Lefort, 87, rue Neuve-des-Petits-Champs.
Lefranc, caserne de la Cité.
Legrip, 8, rue Favart.
Limousin, 2, rue Blanche.
Marais, 29, rue Saint-Denis.
Marcotte, 90, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
Martin (Stanislas), 14, rue des Jeûneurs.
Marty, 81, rue des Feuillantines.
Mayet, 20, rue Baudin.
Mayet (Henri), 9, rue Saint-Marc-Feydeau.

MM. Méhu, à l'hôpital Necker.
Mialhe, 235, rue Saint-Honoré.
Mortreux, avenue des Ternes, 14.
Petit, 8, rue Favart.
Planchon, 139, boulevard Saint-Michel.
Poggiale, 22, rue Soufflot.
Regnauld, 83, boulevard Saint-Michel.
Rousisn, à la Pharmacie centrale des hôpitaux militaires.
Sarradin, 11, rue Scribe.
Schaeuffèle, 21, rue Jacob.
Vée, 24, rue Vieille-du-Temple.
Vidau, 11, rue Scribe.
Vigier (Pierre), 70, rue du Bac.
Vigier (Ferdinand), 12, boulevard Bonne-Nouvelle.
Vincent, 10, rue Brochant.
Vuaflart, 76, rue des Sablons, à Passy.
Wurtz, 7, rue de Jouy.
Yvon, 7, rue de la Feuillade.

Composition du bureau pour 1877.

Président honoraire : M. Bussy.

MM. Marais, président.
Méhu, vice-président.
Planchon, secrétaire général.
Petit, secrétaire annuel.
Desnoix, trésorier.
Wurtz, archiviste.

Membres honoraires.

MM. Boutigny.
Boutron.
Cap.
Chatin.
MM. Ducom.
Gaultier de Claubry.
Louradour.

Membres associés.

MM. Cahours, membre de l'Institut.
Dumas, membre de l'Institut.
Frémy (Edmond), membre de l'Institut.
Homolle, docteur en médecine.
Pierre (Isidore), membre correspondant de l'Institut.
Berthelot, membre de l'Institut.

Membres correspondants nationaux.

MM. Albenque, à Rodez.
Andouard, à Nantes.
Astaix, à Limoges.
Aubin, à Marseille.
Balland, en Algérie.
Barbet-Martin, à Bordeaux.
Bardy, à Saint-Dié.
Barny, à Limoges.
Bébert, à Chambéry.
Béchamp, à Lille.
Benoit, à Joigny.
Bergeron, à Issoudun.
Bergeron, à Mont-de-Marsan.
Berjot, à Caen.
Berquier, à Provins.
Besnou, à Avranches.
Blanquinque, à Vervins.
Bodard, à Tours.
Bontemps, à Périgueux.
Bosson, à Mantes.
Boudier, à Montmorency.
Bouyssonie, à Brives.
Brame, à Tours.
Brétet, à Cusset.
Cailletet, à Charleville.
Calloud, à Chambéry.
Calloud, à Vitry-le-Français
Carles, à Bordeaux.
Cazeneuve, Lyon.
Cédié, à Villeneuve-sur-Lot.
Chauvel, à Quintin.
Clary, à Figeac.
Constantin, à Brest.
Cotton, à Lyon.
Courdemanche, à Caen.
Cuzent, à Rochefort.
Decaye, à Ivors (Oise).
Delcominète, à Nancy.
Derheims, à Saint-Omer.
Derouen, à Dieppe.
Dominé, à Laon.
Duboys, à Limoges.
Duquesnelle, à Reims.

MM. Dussau, à Marseille.
Duval, à Lisieux.
Duval, à Paris.
Eyssartier, à Uzerches.
Farines, à Perpignan.
Ferrand, à Lyon.
Filhol, à Toulouse.
Fleury, en Algérie.
Fraisse, à Saint-Nicolas-du-Port.
Gilbert, à Angers.
Giorgino, à Colmar.
Girardin, à Rouen.
Gonod fils, à Clermont-Ferrand.
Grandval, à Reims.
Gravelle, à Munot, près la Charité (Nièvre).
Guillermond fils, à Lyon.
Guinard, à Saint-Étienne.
Guinon, à Châteauroux.
Gury, à Metz.
Hardy, à Fougères.
Héronard, à Belle-Ile-en-Mer.
Hétet, à Toulon.
Husson, à Bar-le-Duc.
Husson, à Toul.
Husson fils, à Toul.
Jacquemin, à Nancy.
Jeannel, Lille.
Jouvin, à Rochefort.
Kosmann, à Nancy.
Kuhlmann, à Mulhouse.
Labbé, à Versailles.
Labiche, à Louviers.
Lacroix (Antoine), à Mâcon.
Lamothe, à Garlin.
Lamotte, à Clermont-Ferrand.
Larroque, à Balleroy.
Lebeuf, à Bayonne.
Lebreton, à Angers.
Leconte, à Issoudun.
Lefranc, à Rouen.
Lepage, à Gisors.

MM. Lepetit, à Caen.
Leudet, au Havre.
Lieutard, à Marseille.
Limare, à Pont-Audemer.
Loir, à Lyon.
Loret-Villette, à Sedan.
Lotar fils, à Lille.
Magen, à Agen.
Magne-Lahens, à Toulouse.
Malaguti, à Rennes.
Malapert père, à Poitiers.
Malbranche, à Rouen.
Marchand, à Fécamp.
Maujean, à Commercy.
Maury, à Lyon.
Méhu, à Villefranche.
Millot, à Vesoul.
Monceaux, à Auxerre.
Meurein, à Lille.
Nicklès, à Benfeld.
Oberlin, à Nancy.
Orillard, à Châtellerault.
Oudinet, à Versailles.
Pailhasson, à Lourdes.
Pariset, à Belfort.
Patrouillard (Charles), à Gisors.
Perrens, à Bordeaux.
Pezier, à Valenciennes.
Planchon, à Montpellier.
Plauchud, à Forcalquier.

MM. Poirier, à Loudun.
Preisser, à Rouen.
Prevel, à Nantes.
Rabot, à Versailles.
Rabourdin, à Orléans.
Raynier, à Carcassonne.
Recluz, à Vaugirard.
Regimbeau, au Puy.
Rézé-Duverger, au Mans.
Robineaud, à Bordeaux.
Rogée, à Angoulême.
Roux, à Paris.
Schaeuffèle, à Paris.
Schmidt, à Nancy.
Second, à la Martinique.
Serres, à Dax.
Soubeiran, à Montpellier.
Souville, à l'Ile-en-Dodon.
Schlagdenhauffen, à Nancy.
Sylva, à Bayonne.
Tabourin, à Lyon.
Tannet, à Troyes.
Thevenot, à Dijon.
Thirault, à Saint-Étienne.
Thorel, à Avallon.
Thouéry, à Solomiac.
Vandamme, à Hazebrouck.
Vidal, à Lyon.
Vial, à Tours.
Viguier, à Lyon.

Membres correspondants étrangers.

MM. Abreu, à Rio-Janeiro.
Albert Ebert, à Chicago.
Andrade, à Porto (Portugal).
Andrès, à Saint-Pétersbourg.
Assuero di Cortaer, à Madrid.
Attfield, à Londres.
Beckert, à Vienne.
Beckmann, à Strengnaes.
Benet y Bonfil, à Lérida.
Bertrand, à Schwalbach.
Bianchi (Antonio), à Vérone.
Bizio, à Venise.

MM. Björklund, à Saint-Pétersbourg.
Bley, à Bernburg.
Bogino, à Turin.
Brants, à Vienne.
Buchner, à Munich.
Cannobio, à Gênes.
Cantù, à Turin.
Cazaseca, à la Havane.
Castillo, à Malaga.
Cerisolle, à Turin.
Cesarès, à Santiago.

MM. Chiarbone, à Madrid.
Christison, à Édimbourg.
Ciotto, à Venise.
Colan, à Helsingfors.
Collins, à Londres.
Dankworth, à Magdebourg.
De Vry, à La Haye.
Dittrich, à Prague.
Dragendorff, à Dorpat.
Dueñas, à Madrid.
Durand, à Philadelphie.
Evans (Ludgen), à Londres.
Faber (John), à New-York.
Fasoli, à Vienne.
Fernandez, à Madrid.
Ferrari (don Carlos), à Madrid.
Ferreira, à Rio-Janeiro.
Fleiner, à Bade.
Fluckiger, à Strasbourg.
Fodera, à Palerme.
Forsberg, à Helsingfors.
Forsmann, à Saint-Pétersbourg.
Fropp...
Frederking, à Riga.
Fuchs (Joseph), à Vienne.
Gardeenkof, à Karkof.
Garriga, à Madrid.
Gastinel, au Caire.
Gauffin, à Christianstadt.
Gauthier, au Caire.
Geiseler, à Konigsberg.
Gennari, à Milan.
Gertner, en Hesse.
Giwartowski, à Moscou.
Gomez Bareto, à Lisbonne.
Gregory (Will.), à Édimbourg.
Griffith, à Dublin.
Grüne, à Zwickau.
Haenle, à Lahr.
Hager, à Berlin.
Haidlen, à Stuttgard.
Haxmann, à Rotterdam.
Herberger, à Kaiserslautern.
Herran, à Paris.
Herzog, à Brunswick.
Hills (Thomas Hyde), à Londres.

MM. Howard, à Londres.
Iniguez (Francisco), à Madrid.
Jenkins (Thomas), à Louisville.
Jordann,
Kane, à Philadelphie.
Kane (Robert), à Dublin.
Kobleck, à Berlin.
Kortüm, à Berlin.
Kubert, à Rottitzau (Bohême).
Kretschmer, à Breslau.
Kymenthal, à Moscou.
Lamattina, à Rome.
Lansberg, à Aix-la-Chapelle.
Lavini, à Turin.
Lehmann, à Rendsburg.
Lenoble, à Montevideo.
Leonhardt, à Hambourg.
Leroy, à Bruxelles.
Leroyer, à Genève.
Lewenon, à Vienne.
Lorenzo, en Espagne.
Madon, à Genève.
Mallaina, à Madrid.
Margraff, à Berlin.
Maschmann, à Christiania.
Merk senior, à Darmstadt.
Mielck, à Hambourg.
Mohr, à Coblentz.
Monheim, à Aix-la-Chapelle.
Moreno, en Espagne.
Moretti, à Milan.
Morin, à Genève.
Mosca, à Turin.
Munos y Luna, à Madrid.
Nees d'Esenbeck, à Bonn.
Oberdorffer, à Hambourg.
Olislaeger, à Anvers.
Otto, à Brunswick.
Pasquier (Victor), à Liége.
Pavesi, à Milan.
Peltz, à Riga.
Peretti, à Rome.
Peschier, à Genève.
Peter Moller, à Christiania.
Pollacci, à Florence.
Prépotit, au Sénégal.

MM. Prescot, à Londres.
Puiggari, à Buenos-Ayres.
Pully, à Londres.
Rammelsberg, à Berlin.
Redwood, à Londres.
Renard,
Ricker, à Marbach.
Righini, à Florence.
Robertson, à Édimbourg.
Ronquillo, à Barcelone.
Ruis del Cerro, à Madrid.
Sandford (Georges Webb), à Londres.
Schiffner, à Vienne.
Schleisner, à Copenhague.
Schroëders (de), à Saint-Petersbourg.
Schumacher, à Coblentz.
Shurer de Waldheim, à Vienne.
Sestini, à Florence.
Simmonds, à Londres.

MM. Stromeyer, à Hanovre.
Studer, à Berne.
Tabosky, à Sombrero.
Targioni Tozzetti, à Florence.
Tisell, à Stockholm.
Tosi, à Ferrare.
Twede, à Copenhague.
Van Bastelaer.
Van Pelt, à Anvers.
Vasquez, à Santiago.
Verbert, à Anvers.
Vogel fils, à Munich.
Walter, à Amsterdam.
Walter (Victor), à Aussig.
Van de Vyvère, à Bruxelles.
Warring, à Londres.
Warrington, à Londres.
Wood (Georges), à Philadelphie.
Zaldivar, à Rio de Janeiro.

Notice historique sur la Société de pharmacie de Paris, ses origines, sa formation, son organisation, son but, ses travaux, ses services.

I.

La Société de pharmacie de Paris est inscrite au nombre des Sociétés savantes (médicales et pharmaceutiques), dans l'Annuaire des sociétés savantes, imprimé en 1846. Elle s'est formée des éléments de la *Société libre* des pharmaciens de Paris.

La notice historique qui complète cette mention fait remonter la fondation de la Société libre à 1791, précédant de quelques années la loi du 21 germinal an XI (11 avril 1803) qui créa les Écoles de pharmacie (1).

« Pour trouver sa première origine, dit l'auteur de la

(1) Nous n'avons eu garde de négliger et nous nous sommes approprié, en vue de la présente notice, la plupart des excellents éléments que renferme celle de 1846, sans même le plus souvent en modifier le texte.

notice sur la Société de pharmacie, il faut remonter aux plus anciennes institutions. Son histoire se confond avec celle de la pharmacie elle-même. Pour la retracer, il nous faut regarder bien loin en arrière, voir quel était l'état de la pharmacie à sa naissance, et descendant la chaîne des temps, examiner par quelles améliorations successives nous sommes arrivés à l'époque actuelle où de nouvelles améliorations se préparent et doivent placer la pharmacie dans la position honorable qui lui appartient (1). »

D'une autre part, le vénérable doyen de la Société de pharmacie et même de la pharmacie française, M. Cap, dans une intéressante dissertation sur la pharmacie au moyen âge, lue le 10 novembre 1869 dans la séance de rentrée de l'École supérieure et de la Société de pharmacie réunies, a émis sur ce sujet une opinion identique à celle de l'auteur de la notice de 1846. Pour lui aussi, les origines de la pharmacie et de la Société de pharmacie se confondent.

Il serait certes intéressant de rechercher jusqu'aux temps les plus reculés cette identité d'origines. Mais nous croyons que ce qu'on y trouverait surtout, c'est l'identité des principes, les mêmes aspirations scientifiques unies aux mêmes sentiments de dignité et d'honorabilité qui n'ont jamais fait défaut ni à l'une ni à l'autre, depuis un siècle à peu près que leur vie se passe au grand jour et en regard l'une de l'autre et qui se retrouvent aujourd'hui aussi purs et aussi complets qu'à aucune époque dans notre École supérieure et notre Société de pharmacie de Paris.

Cette vérité se produira plus saisissante encore dans le cours de cette notice.

Mais nous ne devons pas oublier que ce qui nous est demandé en ce moment, ce n'est pas l'histoire de la pharmacie, mais bien celle de la Société de pharmacie de Paris, et ce en vue d'atteindre le but qu'elle s'est proposé, d'obtenir de l'État d'être reconnue comme établissement d'utilité publique. Cette qualité

(1) Ceci est écrit en 1846, et c'est en 1845 que le Congrès médical (section de médecine et section de pharmacie) avait tenu ses assises.

lui est indispensable pour donner un plus libre développement à l'œuvre de progrès scientifique, d'encouragement aux adeptes et aux sectateurs de la science, à laquelle elle a voué son existence presque séculaire et de continuer ainsi plus largement encore à servir les intérêts des professions médicales, des arts, de l'industrie, du commerce, auxquels elle a rendu, comme il nous sera facile de le démontrer, les plus nombreux et les plus signalés services.

Nous n'essayerons point de remonter, avec l'auteur de la dissertation de 1869, le cours des siècles, afin d'y suivre pas à pas la marche et l'histoire de la pharmacie; mais nous contentant d'énoncer les dates des édits, ordonnances, déclarations rendus et promulgués par les rois de France en vue d'établir les droits et les devoirs de nos devanciers; comme l'édit du roi Jean de 1353, celui de Louis XI (1468) par lequel il constitue la pharmacie, exercice et enseignement; celui de Louis XIII (1638), les ordonnances de Louis XIV (1692 et 1707), nous nous hâterons d'arriver à la déclaration de Louis XVI (1777) qui confirme tous les actes des siècles précédents, et réalise enfin les résultats, si longtemps poursuivis par la création du Collége de pharmacie et la mise en pratique d'une jurisprudence qui, depuis, a servi de base à la loi de germinal an XI.

Nous rappellerons encore, avec l'auteur de la dissertation de 1869, que le Collége de pharmacie fut installé le 30 juin de la même année, dans le jardin et l'établissement de la rue de l'Arbalète, siége actuel de l'École supérieure et de la Société de pharmacie, et où, deux siècles auparavant (1578), le vénérable Nicolas Houël avait fondé une maison destinée surtout à élever un certain nombre d'orphelins aux bonnes mœurs et dans l'art de l'apothicairerie.

Disons aussi que parmi les 29 noms mentionnés dans cette dissertation comme étant ceux des prévôts, députés et démonstrateurs institués par l'ordonnance, il en est un certain nombre qui figurent encore, après un siècle écoulé, dans les fastes de l'École et de la Société de pharmacie (1).

« Telle fut l'institution de l'ancien Collége de pharmacie.

(1) Cap, notice précitée.

« Il dura quinze ans. Ce furent quinze années profitables à
« l'honneur et aux intérêts de la profession. Dans ce Collége
« étaient des hommes qui tenaient une haute position dans les
« sciences. La corporation tout entière profita du reflet de leur
« réputation. On s'accoutuma à voir un homme de science dans
« le pharmacien. Le Collége de pharmaciein troduisit des amé-
« liorations successives dans l'enseignement; et lorsque, plus
« tard, le moment fut venu de faire une loi, elle trouva les
« pharmaciens dans la position honorable que leur avait faite
« le Collége et les y maintint. »

Le décret du 17 mai 1791, en supprimant maîtrises et jurandes, supprima aussi le Collége.

II

Fondation de la Société de pharmacie.

(Société libre des pharmaciens de Paris.)

Si nous avons relaté avec quelques détails les circonstances qui se rapportent à la déclaration de 1777, à la fondation de l'ancien Collége de pharmacie, à la création d'un enseignement plus complet et à une réglementation plus satisfaisante de la profession, c'est que dans ces circonstances mêmes est née la Société de pharmacie, ou plutôt sa sœur aînée, *la Société libre des pharmaciens de Paris*, dont elle procède.

Reprenons l'ordre de ces événements :

« Le Collége supprimé, chacun se crut en droit d'exercer la
« pharmacie. Les conséquences ne se firent pas longtemps
« attendre; les plaintes surgirent de toutes parts. Les acci-
« dents devinrent si fréquents, que le Comité de salut public,
« présidé alors par le célèbre docteur Guillotin, demanda et
« obtint un décret qui remit en vigueur les lois et règlements
« relatifs à l'enseignement de la pharmacie, à la préparation,
« à la distribution des médicaments. Les deux années d'anar-
« chie qui précédèrent ce décret sont à déplorer sans doute. Il
« en ressort toutefois un enseignement qui ne sera pas perdu;
« elles témoignent hautement de la nécessité de réglementer

« l'exercice de la pharmacie par des lois spéciales : en vain « on voudrait invoquer la liberté du commerce, elle n'a rien « à faire ici ; l'intérêt de la santé publique domine tout le « débat. »

Après le décret du 17 avril 1791, les pharmaciens se constituèrent en Société libre. Les termes de leur déclaration méritent d'être cités :

« Après avoir pris lecture de l'article 300 de la Constitution, « nous déclarons tous ensemble, et chacun individuellement, « que nous entendons par ces présentes nous réunir et former, « conformément à cet article 300, une Société libre pour « concourir au progrès des sciences, et spécialement de la « pharmacie, de la chimie, de la botanique et de l'histoire na- « turelle.

« Cette Société prendra la dénomination de *Société libre « des pharmaciens de Paris.*

« Nous déclarons que notre intention est de perpétuer l'éta- « blissement fondé par les pharmaciens de Paris, et nous nous « engageons mutuellement à continuer de faire dans notre la- « boratoire et jardin, situés rue de l'Arbalète, des cours et « des démonstrations publiques. »

Tous les pharmaciens de Paris signèrent cette déclaration. Nous y voyons figurer des noms chers à la science : Delunel, J. P. Boudet, Morelot, Bouillon la Grange, Guiart, Lecanu, Parmentier, Vauquelin, Pelletier, Bayen, Charlard, Cadet Gassicourt.

Par un décret de l'an V (1797), le Directoire confirma la Société libre des pharmaciens de Paris sous le titre d'École gratuite de pharmacie (1).

La Société libre des pharmaciens se remit à l'œuvre, organisa des cours dont les premiers professeurs furent les savants que nous venons de citer.

« La Société créa des associés et des correspondants. Les

(1) Cette Société compta jusqu'à cent vingt-trois membres, dix-sept associés, dix-huit correspondants. Plus tard, elle renferma les savants, surtout les chimistes les plus distingués, parmi lesquels un grand nombre de membres de l'Institut. — (Cap, notice précitée.)

« noms des plus hautes notabilités vinrent s'y rencontrer. A « Paris, c'étaient Berthollet, Cuvier, Darcet, d'Aubuisson, « Guyton de Morveau, Haüy, Jussieu, Lamarck, Fourcroy, La- « cépède. Parmi les correspondants figuraient Chaussier, Chap- « tal, Spielman, Van Mons. Les réceptions des pharmaciens « furent organisées conformément aux anciens règlements. « Mais la Société libre ne se borna pas là. Les membres se li- « vrèrent aux travaux scientifiques et le recueil de leurs obser- « vations forme un ouvrage estimé, où l'on trouve à puiser « encore d'utiles renseignements. »

La création, sur sa propre initiative, de la *Société libre* des pharmaciens de Paris fut, à elle seule, un bienfait public.

De corps savant elle se fit corps enseignant;

Elle poursuivit cette mission d'*utilité publique* jusqu'à la promulgation de la loi de germinal an XI. L'école fut créée, à laquelle revint tout ce qui avait rapport à l'enseignement, aux réceptions, à la police de la pharmacie. Alors la *Société libre* changea ses statuts et constitua la *Société de pharmacie* de Paris, telle à peu près qu'elle est aujourd'hui; ses attributions étaient changées; elle resta pour entretenir la confraternité entre les pharmaciens, pour contribuer en commun au progrès des sciences et de l'art. « Après quarante-deux ans, dit la notice de 1846, après soixante-quatorze ans, pouvons-nous ajouter à notre tour, chacun peut dire si elle a jamais manqué au principe de son institution. »

Il importait néanmoins de consacrer à la Société nouvelle un organe spécial pour colliger et conserver ses travaux, et dans ce but, MM. Cadet Gassicourt, Planche, Boullay, Boudet et Destouches fondèrent en 1809 le *Bulletin de pharmacie*. En 1815 le *Journal de pharmacie et des sciences accessoires* continua le *Bulletin* et fut continué à son tour, vers 1842, par le *Journal de pharmacie et de chimie*.

Mais la Société de pharmacie eut encore un autre rôle non moins important, que nous ne ferons qu'indiquer ici, nous réservant d'en faire ressortir plus loin tous les avantages.

Un mot d'abord sur la connexité qui existe entre les Facultés enseignantes et les Académies ou les sociétés savantes. Là où une Faculté enseignante est fondée, il est bien rare qu'il ne

vienne pas s'y juxtaposer une Académie ou une société savante. Qu'est-ce donc, si, comme dans l'espèce, la même origine a établi de tout temps cette connexité? Ainsi l'Académie de médecine est le corollaire nécessaire à la Faculté de médecine; il est bon que le professeur descende parfois de sa chaire pour se mêler parmi ses pairs, afin d'échanger avec eux, comme dit la déclaration de 1777, des communications et des observations scientifiques. Alors l'Académie devient le trait d'union entre le monde savant et le corps enseignant, et les lumières apportées de part et d'autre, mises en commun et avivées, épurées par la discussion, profitent à tous. Ainsi fait l'Académie de médecine vis-à-vis de la Faculté de médecine; ainsi fait notre Société vis-à-vis de l'École supérieure de pharmacie; ainsi font vis-à-vis des Facultés départementales les sociétés de pharmacie animées du même esprit que la nôtre.

La composition de la Société de pharmacie est telle que ses membres se livrant à des branches d'études fort distinctes, physique, chimie, botanique, histoire naturelle, toxicologie, pharmacie, minéralogie, toutes les branches des sciences physiques et naturelles y ont des représentants. Elle compte dans son sein tous les pharmaciens qui s'occupent activement des sciences. Les professeurs de l'École de pharmacie, les membres de l'Académie de médecine qui sont pharmaciens, en font partie ou en ont été membres. Elle a compté, au nombre de ses membres actifs, Deyeux, Vauquelin, Laugier, Parmentier, Bouillon la Grange, Planche, Boullay, Boudet, Cadet Gassicourt, Clarion, Guibourt, Robiquet, Soubeiran, Pelletier, Serullas, Chatin, Berthelot, Buignet, Gobley en grande partie membres de l'Institut, et c'est aujourd'hui encore un membre de l'Institut qui est son président d'honneur (1).

En dehors de ses membres résidants, il est équitable de dire que la Société doit une partie de son lustre à ses correspondants nationaux et étrangers dont les mémoires, les communications, les observations scientifiques ont enrichi et enrichissent chaque jour le bulletin de ses travaux. Qui, parmi les anciens de la Société, a oublié les curieuses expériences sur

(1) M. Bussy.

l'état sphéroïdal dont M. Boutigny, d'Évreux (alors résidant), nous a rendus témoins, expériences qui sembleraient tenir du merveilleux, si un examen attentif ne les faisait rentrer dans les lois bien connues de la chimie et de la physique? MM. Béchamp, de Lille, Berjot, de Caen, Courdemanche et Guillermond, de Lyon, Deschamps, d'Avallon, Filhol, de Toulouse, Lepage, de Gisors, Malaguti, de Rennes, Planchon, de Montpellier; et parmi les correspondants étrangers : MM. de Vrij à La Haye, dont nous avons encore la satisfaction d'entendre de temps à autre les communications pleines d'intérêt, Ferreira à Rio-Janeiro, Gregory à Édimbourg, Liebig, Vogel à Munich, n'ont-ils pas depuis longtemps inscrit leurs noms à côté des noms les plus distingués de nos résidants?

Parmi nos honoraires, nous retrouvons MM. Boutron, Chatin, directeur actuel de l'École supérieure de pharmacie; Cap, qui, contemporain de Lavoisier, de Berthollet, a consacré, pendant sa longue carrière, sa plume éloquente à la glorification d'un grand nombre d'hommes, qui, dans tous les temps et dans tous les pays, ont travaillé avec le plus de succès au progrès des sciences naturelles, physiques, médicales et pharmaceutiques.

III.

Trente et un ans se sont écoulés depuis la publication de l'Annuaire des sociétés savantes ou de la notice historique de 1846. A cette année s'arrête donc l'histoire de la Société de pharmacie officiellement recueillie. Nous avons par conséquent, pour la compléter aujourd'hui, en 1877, à faire l'histoire des trente et une dernières années. Mais donner à cette dernière période les développements qui ont été donnés à la première serait sans doute dépasser les limites que comporte une notice. Pour rendre un compte exact des travaux de cette Société, des services qu'elle a rendus à l'art, à la science, à l'industrie, aux intérêts publics et privés, il faudrait relire et extraire les 126 volumes in-8° du *Bulletin de pharmacie*, du *Journal de pharmacie et des sciences accessoires* et enfin du *Journal de*

pharmacie et de chimie, organes officiels de la Société depuis sa fondation. Il faudrait citer les comptes rendus de ses secrétaires généraux, notamment des Robiquet, des Soubeiran, des Buignet, dont le premier remonte à près d'un demi-siècle, les innombrables procès-verbaux de ses séances. Dans l'impossibilité où nous sommes de remplir un pareil programme, nous nous contenterons de citer les travaux les plus importants, les études et découvertes provoquées et récompensées par elle ; car jamais la Société de pharmacie n'a oublié la vieille tradition pratiquée de temps immémorial dans notre profession de distribuer des prix et des médailles à ceux qui ont bien mérité de la science et de l'art. Nous n'avons plus à nous occuper de son organisation, qui peut être aujourd'hui considérée comme définitive, puisque son règlement actuel, qui est celui de 1863, est le même que ceux de 1854, de 1845 et d'une époque bien antérieure encore. C'est donc uniquement par ses services et ses travaux que nous compterons les années de cette nouvelle période.

Ces services sont de plusieurs ordres :

1° Il y a les travaux qu'ont accomplis et publiés les propres membres de la Société et qui ont tourné au profit de la science, de l'art, de l'industrie, etc.

2° Il y a ceux qu'elle a provoqués de la part de savants étrangers, par l'initiative qu'elle a prise de questions importantes mises au concours et de prix proposés.

3° Il y a enfin les services que nous appellerons professionnels, où intervenant dans les questions du plus haut intérêt, se rapportant à la réglementation, à l'exercice, au bien-être et à l'honneur de la profession, elle a concouru avec l'École, les commissions et les Académies à la recherche des solutions demandées.

§ 1. — *Des travaux propres aux membres de la Société.*

Ne pouvant tout citer, nous prendrons quelques types parmi les hommes et les faits qui ont laissé les traces les plus durables de leur passage.

La Société a eu cette heureuse fortune de voir se succéder

au fauteuil du secrétaire général depuis 1830 jusqu'à 1876, c'est-à-dire pendant une période de quarante-six années, trois hommes d'un mérite exceptionnel, qui, tous trois, ont illustré leurs fonctions, soit par des travaux dignes d'admiration ou par des découvertes éclatantes, soit par la faculté qui leur était donnée de vulgariser la science et d'en éclairer les questions les plus ardues et les plus abstraites de la lumière de leur parole. Ces trois époques sont sur le chemin de la science comme autant d'étapes qui ne sauraient être oubliées.

C'est d'abord l'illustre Robiquet, élève et continuateur de l'illustre Vauquelin, tous deux de la Société de pharmacie et membres de l'Institut.

Vauquelin avait publié dans le cours de sa longue et laborieuse carrière plus de deux cents mémoires dont les fastes de la pharmacie par MM. de Mèze et Chevallier donnent le catalogue. On y trouve la découverte du chrome, celle de la glucine, sa belle analyse de l'alun dont la composition avait échappé même à Bergmann, l'observation de la propriété comburante du chlore, première atteinte à la théorie trop exclusive des *oxacides* de Lavoisier, des analyses marquées au coin de l'exactitude et du génie dans les trois règnes, d'où il faisait le plus souvent sortir quelque corps nouveau.

Robiquet, à l'exemple de son collaborateur et maître (car ils avaient fait ensemble plus d'une découverte, entre autres celle de l'asparagine), se livra avec ardeur aux recherches analytiques, découvrit la cantharidine, l'alizarine, l'asparagine, la codéine, la synaptase qui fait naître, au contact de l'eau et de l'amygdaline, l'huile essentielle d'amandes amères, etc., etc.

Soubeiran qui exerça, après Robiquet, les fonctions de secrétaire général, fut, sinon par l'éclat des découvertes, du moins par la multitude de ses observations pleines de science et de conscience, son digne continuateur. Il découvrit le sulfure d'azote, le chloroforme, etc.

Buignet se tint à la hauteur de ses illustres devanciers. Ses comptes rendus annuels sont des chefs-d'œuvre de science, de clarté, d'esprit analytique. Il fait connaître avec bonheur, par chaque année, les travaux de ses collègues de la Société de pharmacie, qu'il a charmés pendant près de vingt ans par sa

parole éloquente et limpide. Parmi ses nombreuses observations et mémoires qui portent le plus souvent sur les questions les plus délicates de la physique, son mémoire sur le sucre des fruits est considéré comme un des meilleurs travaux de chimie organique qui aient été faits depuis le commencement du siècle. Son ouvrage sur les manipulations de physique est, dit M. Dumas, un ouvrage classique qui fait le plus grand honneur à l'enseignement de l'École de pharmacie de Paris.

Pendant que ces chimistes multipliaient leurs découvertes, d'autres membres de la Société, leurs *émules*, occupaient dans la science une place honorable.

Serullas publiait ses belles recherches sur les chlorures de cyanogène et donnait avec Dumas et Boullay une extension nouvelle aux propriétés basiques et acides. La propriété décolorante du charbon auimal et aussi sa propriété désinfectante étaient signalées; la nature de l'acide sulfurique de Saxe dévoilée; la liquéfaction du gaz acide sulfureux effectuée préparait celle du chlore, de l'ammoniaque, du cyanogène. L'action de la chaleur sur les corps gras engendrait les plus précieux résultats industriels. — La bougie stéarique était créée. Puis le glucinium, le magnésium, ce métal singulier, qui paraît être la substance même du soleil, dont il reproduit par sa combustion la lumière.

L'auteur de ces beaux travaux, nous ne le nommons point, par cette raison que chacun de nous le désigne.

Boullay père et fils faisaient connaître leurs premiers travaux sur les éthers, Boullay père découvrait la picrotoxine; puis ces chimistes signalaient et décrivaient la méthode de déplacement qui devait rendre aux sciences chimique et pharmaceutique tant de services; et peu de temps après le créateur de la méthode de dédoublement devait aux auteurs de la méthode de déplacement un de ses plus beaux titres de gloire. Pelouze avait isolé le tannin pur.

D'une autre part, pendant que deux de nos plus laborieux et savants collègues méritaient bien de l'hygiène publique en appliquant les procédés de l'hydrotimétrie aux analyses des eaux d'égout, de la Seine et de la Bièvre, un autre éminent collègue, notre regretté Robinet, dont chacun de nous se

rappelle l'activité ingénieuse, la bienveillance inaltérable et la haute distinction, appliquant sur une grande échelle ces mêmes procédés, analysait les eaux potables, guidant ainsi l'administration dans les questions de recherche et de l'aménagement des eaux.

Deux autres membres se signalaient dans le même temps par des découvertes qui sont au nombre des plus brillantes de ce siècle. Sertuerner, chimiste allemand, avait découvert la morphine. Cette découverte avait été pour Pelletier et Caventou comme une révélation. En peu d'années, ils signalèrent la quinine et ses sels, la cinchonine comme base salifiable, l'émétine, la strychnine, la brucine, la vératrine et leurs sels.

L'illustre créateur de la chimie synthétique sort aussi de nos rangs et vient, il y a quelques semaines à peine, d'échanger son titre de membre résidant de la Société contre celui d'associé. Il siége maintenant à l'Institut.

Nous nous arrêtons à ce point des travaux propres aux membres de la Société, croyant en avoir assez dit pour les faire bien connaître; mais en dehors de ceux que nous avons cités, quels nombreux et quels précieux matériaux accumulés qu'un jour quelque plume érudite classera et mettra en œuvre pour le plus grand honneur de la Société de pharmacie !

§ 2. — *Deuxième ordre de services : services professionnels.*

En 1845, eut lieu le congrès médical, sections de médecine et de pharmacie. Trois membres de la Société de pharmacie se chargèrent de l'organisation et du programme de leur section, posèrent dans ce programme toutes les questions d'intérêt professionnel et d'intérêt *moral* qui furent, dans ce congrès, l'objet de dissertations et de rapports de l'ordre le plus élevé et qui placèrent la section de pharmacie sur le même rang que la section de médecine.

Le 29 octobre 1846 parut, promulguée par M. le ministre du commerce et de l'agriculture, l'ordonnance relative à la vente des poisons. La pharmacie tout entière fut justement émue. La Société de pharmacie nomma immédiatement une commission chargée de demander à M. le ministre la révision de l'or-

donnance, et, sur le travail de son rapporteur, travail qui, envisageant la question à un point de vue nouvéau, paraissait en renfermer et en renfermait en effet la solution vraie (1), la demande fut renvoyée à l'Académie de médecine. Bientôt après (1848), M. Bussy, directeur de l'École de pharmacie, rappelant le rapport de la Société en 1846, rédigeait un nouveau tableau des substances vénéneuses qui, soumis à la sanction ministérielle, fut l'objet du décret du 8 juillet 1850.

Le mérite d'avoir fait décréter cette ordonnance revient donc tout entier à la Société de pharmacie.

En 1863, lors d'une nouvelle édition du Codex, une commission supérieure, présidée par M. Dumas, fut nommée et siégea au ministère de l'instruction publique; six membres de la Société y furent adjoints et appelés à faire partie de la commission. En même temps la Société partagea ses soixante membres résidants en vingt commissions, chacune desquelles fut chargée de reviser, au point de vue du meilleur mode de préparation, des modes de conservation, un ou plusieurs ordres de médicaments du Codex, prêtant ainsi avec sa compétence toute spéciale un concours efficace à la commission supérieure, à l'Académie de médecine et à l'École supérieure de pharmacie. Grâce à cette ingénieuse combinaison, de nombreux rapports furent faits avec toute la rapidité et la perfection désirables.

C'est ainsi qu'en cette circonstance la Société remplissait auprès de l'École supérieure ce rôle officieux que nous avons fait pressentir au début de cette notice. Qui eût, en effet, pu faire ce travail? Personne, si ce n'est les membres résidants, n'avait à sa disposition les laboratoires et les appareils nécessaires.

C'est elle encore qui, tout récemment, répondant à l'appel des départements et notamment de la Société de pharmacie de l'Aisne, a remanié à l'aide d'une commission de cinq membres, dont M. Petit, secrétaire annuel actuel de la Société de pharmacie, était rapporteur, tous les médicaments nouveaux dont le défaut d'unité dans la composition et la préparation mettait

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XI, p. 102, 3e série.

en péril la pratique médicale, et dans de continuelles perplexités, médecins, pharmaciens et malades. N'est-ce pas là encore une des missions les plus hautes de la Société de pharmacie, et serait-il exagéré de dire qu'en cette circonstance elle est, *sans en avoir le titre*, une *véritable société d'utilité publique?*

§ 3.— *Troisième ordre de services. Questions mises au concours. Prix proposés; prix décernés; prix des thèses.*

(Extrait de la notice historique de 1846.)

Nous reproduisons d'après l'*Annuaire des sociétés savantes pour* 1846 et empruntons à la *Notice historique sur la Société de pharmacie* les extraits suivants :

« Indépendamment de ses propres travaux, la Société de « pharmacie provoque les travaux étrangers par l'établisse-« ment de prix annuels. Elle appelle l'attention du monde « savant sur des questions qui intéressent la science pure, les « arts, ou la pharmacie. Nous citerons, *parmi les prix qu'elle « a décernés :*

« 1° Un prix à M. Bussy pour son mémoire sur le charbon « animal, mémoire qui établissait, pour la première fois, l'é-« nergique propriété décolorante de ce corps;

« 2° Un prix à ce même savant pour un mémoire sur l'*acide « sulfurique glacial.*

« Ayant proposé un prix de 1,000 francs à l'auteur de la so-« lution d'une importante question : *la fermentation acétique,* « aucun des candidats n'ayant apporté une solution complète-« ment satisfaisante, mais ayant néanmoins fait chacun un « travail estimable, elle partagea le prix et décerna trois *mé-« dailles, deux de 400 francs* chacune et *une de 200 francs.*

« Elle demanda aux chimistes d'extraire l'indigo du *Poly-« gonum tinctorium;* Girardin et Preisser, de Rouen, et Henry, « de Paris, ont résolu le problème.

« La Société a couronné un mémoire de M. Frémy sur le « principe gélatineux des fécules : dans ce mémoire, M. Frémy « établissait, pour la première fois, le lien qui lie la matière « gélatineuse des fruits à l'acide pectique.

« En 1844, elle a décerné un prix de 1,000 francs à M. le « Dr Homolle. Cet observateur a isolé et étudié le principe actif « de la digitale pourprée.

« En 1845, elle vient d'accorder un prix de 500 francs à un « travail de M. Personne sur les teintures alcooliques.

« Elle a mis la même année au concours trois intéressantes « questions :

« 1° L'étude de l'action des bases alcalines sur les matières « azotées, principalement sur la fibrine, l'albumine, la gélatine, « la caséine ;

« 2° L'étude et l'analyse de la scille.

« Vogel, en 1812 (4e vol. du *Bulletin de pharmacie*), a trouvé :

« 1° Un principe âcre, volatil, qui se décompose à la chaleur de l'eau bouillante ;

« 2° Un principe fixe blanc résultant de la précipitation de l'extrait de scille par l'acétate de plomb.

« Tilloy, de Dijon, en 1826, a trouvé dans la scillitine de Vogel de la gomme et du sucre à l'état de mélange, qu'on en peut séparer par l'alcool éthéré (1).

« 3° L'analyse du séné, l'extraction et le dosage du principe « actif ou purgatif. »

En 1850, la Société a proposé un prix de 4,000 francs pour la préparation artificielle de la *quinine*, ou pour la découverte d'un principe organique nouveau naturel ou artificiel, ayant des propriétés équivalentes à celles de la quinine. Le ministre de la guerre, comprenant toute l'importance d'une pareille

---

(1) M. Bouchardat, rapporteur de la commission nommée pour le prix de la Scille, a lu à la séance de la Société, le 7 octobre 1846, un rapport concluant : qu'il n'y avait pas lieu de décerner le prix ; que la question devait être remise au concours pour le 1er juillet 1847. Depuis ce moment un de nos collègues, notre président actuel, a fait de cette question le sujet d'une thèse inaugurale. Il a plus que ses devanciers approché de la vérité, et il y a lieu d'espérer (1856) que, grâce à de nouveaux encouragements et à de nouveaux efforts, cette vérité pourra être enfin conquise. Le tannin pur n'a-t-il pas été cherché pendant plusieurs siècles ? La digitaline n'a-t-elle pas été produite à l'état amorphe pendant nombre d'années, par MM. Homolle et Quevenne, membres de notre Société, avant que M. Nativelle fût parvenu à l'obtenir cristallisée ?

question, écrivit à la Société de pharmacie qu'il ajoutait à ce prix une autre somme de 4,000 francs.

Le programme de la Société n'a pas été complétement rempli; mais il faut ajouter que si ces prix n'ont pas été décernés, les tentatives faites par les chimistes ont fourni le sujet de mémoires très-intéressants dont a profité la chimie générale.

En 1851, la Société a indiqué, comme sujets de prix, avec récompense de 1,500 francs, les deux questions suivantes :

« 1° Existe-t-il des tartres qui contiennent de l'acide racé- « mique tout formé?

« 2° Déterminer les circonstances dans lesquelles l'acide « tartrique pourrait être transformé en acide racémique. »

Ce prix fut remporté par M. Pasteur, membre de l'Institut, et la Société peut encore se glorifier, à juste titre, d'avoir fourni à cet illustre savant le sujet d'un mémoire extrêmement remarquable.

En 1853, la Société a mis au concours l'analyse du chanvre et en 1856 elle décernait le prix de 1,000 francs à M. Personne, pour un mémoire très-important, qui a beaucoup servi à faire connaître, entre autres produits nouveaux, la composition et les propriétés du Haschich.

En 1855, la Société propose pour sujet de prix :

« L'étude de la composition des eaux distillées et des alté- « rations spontanées qu'elles éprouvent. »

Ce prix est de 2,000 francs.

En 1860, sur la proposition d'un de ses membres, M. Réveil, la Société a fondé un prix destiné à récompenser l'auteur de la meilleure thèse soutenue, pendant le cours de l'année, devant l'École de pharmacie de Paris.

L'article 24 du règlement de 1863 (14 des statuts que nous proposons) vise la réglementation de ce prix. Le remarquable rapport de M. Baudrimont (séance de rentrée de l'École supérieure de pharmacie et de la Société de pharmacie réunies du 12 novembre 1862) analyse sept thèses, toutes d'une véritable valeur, présentées au concours, et regrettant profondément que la Société ne puisse donner de plus nombreux encouragements, décerne le prix à M. Valser.

Chaque année reparaît dans les rapports de la commission

des prix le prix des thèses, indépendamment de ceux que décerne la Société sur les questions mises au concours.

Nous annexons à la présente notice un compte rendu fort remarquable du feu M. le secrétaire général Buignet, précédé d'un discours non moins remarquable de M. le professeur Berthelot, alors membre résidant, et suivi du rapport de M. Baudrimont, dont nous avons parlé.

Cet opuscule nous a paru bien propre à donner une idée favorable de l'esprit de notre Société et de la valeur des titres qu'elle présente en échange de la faveur qu'elle sollicite.

Citons encore quelques détails relatifs au prix des thèses.

Années.	Lauréat.	Rapporteur.	Sujet traité.
1864	M. Roché.	M. Lebaigue.	Action de quelques composés minéraux sur des végétaux.
	Torchon, mention honorable.		Sur les indices de réfraction applicable à la chimie et à la pharmacie.
1873-1874	Gondard, prix.	M. Wurtz. .	Acide oxyphenyl et ses sels.
	Aubert, mention honorable.		Organogénie de la fleur du genre Salix.
	Claude Verne, mention honorable.		Sur le Boldo.
1875-1876	Giraud, prix.	M. Vigier. . .	Études comparatives des gommes et mucilages.
	Caseneuve, mention très-honorable. . .		Découverte de la ptérocarpine.
1876-1877	Galippe.	M. Yvon. . .	Empoisonnement par la cantharidine et les préparations cantharidiennes.

Nous avons rempli le cadre très-restreint que nous nous étions tracé. C'est peu pour un siècle de travaux, embrassant tout le domaine des sciences naturelles, la chimie surtout, qui est pour nous la plus féconde de toutes. Mais il fallait bien nous astreindre à une certaine mesure.

Le travail terminé, que de lacunes nous apparaissent et parmi les hommes et parmi les faits ! Nous avons à peine laissé entrevoir cette grande figure de Planche, que nous nommions, il y

a quarante ans, le prince de la pharmacie, et Guibourt, ce type de droiture, de savoir, de modestie et de bonté, et tant d'autres.

Nous devons payer aussi un tribut bien légitime à trois de nos secrétaires annuels qui ont été appelés à suppléer (tâche difficile) feu notre éminent secrétaire général, arrêté par la maladie qui a terminé cette vie si précieuse. Ce sont MM. Duquesnel, Frédéric Wurtz et Ferd. Vigier; tous trois ont montré qu'ils n'avaient pas perdu un moment de vue leur digne modèle.

Pouvons nous omettre encore le nom de M. Lefort, dont l'Académie des sciences vient de couronner le *Traité de chimie hydrologique*, et celui de M. Jungfleisch, qui a fait une si heureuse application de la méthode synthétique en produisant artificiellement le premier corps sorti d'un laboratoire qui ait la propriété d'agir sur la lumière polarisée et en arrivant par une voie détournée à la production de l'acide racémique? Aussi l'Académie des sciences lui a-t-elle décerné un prix fort honorable pour la Société de pharmacie.

Comment ne pas dire aussi que la Société a, depuis peu, fait choix d'un secrétaire général qui, par la notoriété de ses travaux, promet un digne successeur à ses devanciers?

En résumé ce que, par son titre, la notice historique de la Société prenait l'engagement d'établir, savoir : ses origines, sa fondation, — son organisation, — son but, — ses travaux, — ses services, elle l'a établi. Elle l'a fait, non à la façon d'une Société nouvelle qui se forme et compte sur l'avenir pour justifier son programme, mais à la façon d'une ancienne et respectable institution, en exposant simplement son glorieux passé.

La Société de pharmacie remonte donc, par ses habitudes et ses aspirations scientifiques, au temps où la pharmacie, suivant les belles paroles de M. Dumas, « préparait de loin la transfor-
« mation de la chimie moderne en fondait, et perpétuait l'en-
« seignement, en créait les méthodes expérimentales et les
« premiers appareils, et avait, en attendant la venue des
« Scheele, Vauquelin, Davy, Pelletier, Robiquet, l'insigne
« honneur de donner à Lavoisier ses premières leçons (1). »

En fait, elle remonte à l'an 1791, époque de la fondation de

(1) Cap, dissertation précitée.

la Société libre dont elle procède, et qui l'institua à son lieu et place le 11 avril 1803, jour de la création de l'École de pharmacie et de la promulgation de la loi de germinal an XI. Son organisation est restée la même depuis ce temps déjà loin de nous. Son but, elle l'a poursuivi; ses services, elle les a rendus pendant près de 85 ans.

Elle a été en fait, on peut le dire, pendant cette longue suite d'années, une Société d'*utilité publique* à laquelle il n'a manqué que le *titre*. Ce titre, nous venons aujourd'hui le solliciter, car il peut marquer pour nous et pour le progrès de la science une ère de prospérité nouvelle.

Association britannique pour l'avancement des sciences. Congrès de Plymouth (1). — *Section de chimie.* — M. Abel, président de la section, examine dans son discours l'influence exercée par la science sur l'industrie.

M. H. Watson lit un mémoire sur l'action des huiles grasses sur le cuivre.

M. Gladstone a étudié les changements opérés sur le suif par l'action prolongée de l'eau de mer. La mèche s'est pourrie et a presque entièrement disparu ; le suif s'est transformé en une substance dure et friable d'un blanc terne.

MM. T. Kingzett et Zingler décrivent leur procédé pour décolorer et conserver les dissolutions d'albumine.

MM. le docteur Paul et T. Kingzett ont étudié ensemble les alcaloïdes que donne l'aconit du Japon, et ont réussi à isoler un alcaloïde représenté par la formule $C_{29}H_{43}NO_9$, lequel est cristallin, mais ne donne pas de sels cristallisables.

MM. Alder Wright et P. Luff ont continué leurs recherches sur les alcaloïdes de l'aconit; ils ont constaté que l'aconitine $C_{33}H_{43}NO_{12}$, principe actif de l'*Aconitum napellus*, se saponifie facilement lorsqu'on la chauffe avec les acides hydratés et les alcalis, et donne de l'acide benzoïque et une nouvelle base que ces auteurs appellent *aconine;* de même, la pseudaconitine $C_{36}H_{49}NO_{11}$, le principal alcaloïde actif de l'*A. ferox*, donne

(1) *Revue scientifique.*

de l'acide *diméthyl-proto-catéchuique* et de la *pseudaconine* $C_{27}H_{41}NO_8$. L'aconine et la pseudaconine sont relativement inertes au point de vue physiologique.

M. J. Watts a extrait de la *pyrocatéchine* de certaines variétés d'acide tannique.

M. Odling lit un mémoire fort intéressant sur le gallium.

Bourses de l'État. — Le ministre de l'instruction publique, des cultes et des beaux-arts vient de prendre un arrêté dont nous extrayons les articles les plus importants :

Art. 1er. — Les bourses entretenues par l'État dans les Facultés sont de deux sortes : les bourses de licence; les bourses de docteur ou de pharmacien de 1re classe.

Art. 3. — Les concours ont lieu au siége de la Faculté.

Art. 4. — Les membres du jury sont désignés par le ministre sur la proposition des recteurs et des doyens.

Art. 8. — Peuvent être dispensés des épreuves relatives aux bourses de doctorat, les auteurs de mémoires originaux approuvés ou couronnés par une des sections de l'Institut.

Art. 9.— Dans les Facultés de médecine et dans les Écoles supérieures de pharmacie, les sujets des concours pour les bourses, subis soit à l'entrée, soit au cours de la scolarité, sont déterminés annuellement par le ministre, sur la proposition des Facultés ou Écoles.

Art. 11. — Les bourses de Facultés sont conférées par le ministre pour un an, sur le vu des propositions de la Faculté et après avis du comité consultatif.

Art. 12. — Du 1er au 15 juillet de chaque année au plus tard, les recteurs transmettent au ministre les rapports des doyens sur chacun des élèves boursiers. Le ministre décide, après avis du comité consultatif, s'il y a lieu de conserver à l'étudiant la jouissance de sa bourse ou de la révoquer.

Art. 13. — ... La durée des bourses de médecine est de quatre ans; celles des bourses de pharmacie est de trois ans. Cette durée ne peut être prolongée qu'en faveur des internes ou externes des hôpitaux ou des lauréats des Facultés et Écoles supérieures de pharmacie.

(*Journal officiel* du 8 novembre.)

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES AUTEURS CITÉS DANS LES TOMES XXV ET XXVI

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

D

H

I

J

K

L

S

V

W

Pages

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LES TOMES XXV ET XXVI

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

C

D

E

G

H

I

J

K

L

Q

R

S

T

U

V